

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

H.C. Nieuwbeerta - D. Vos

onderwerp:

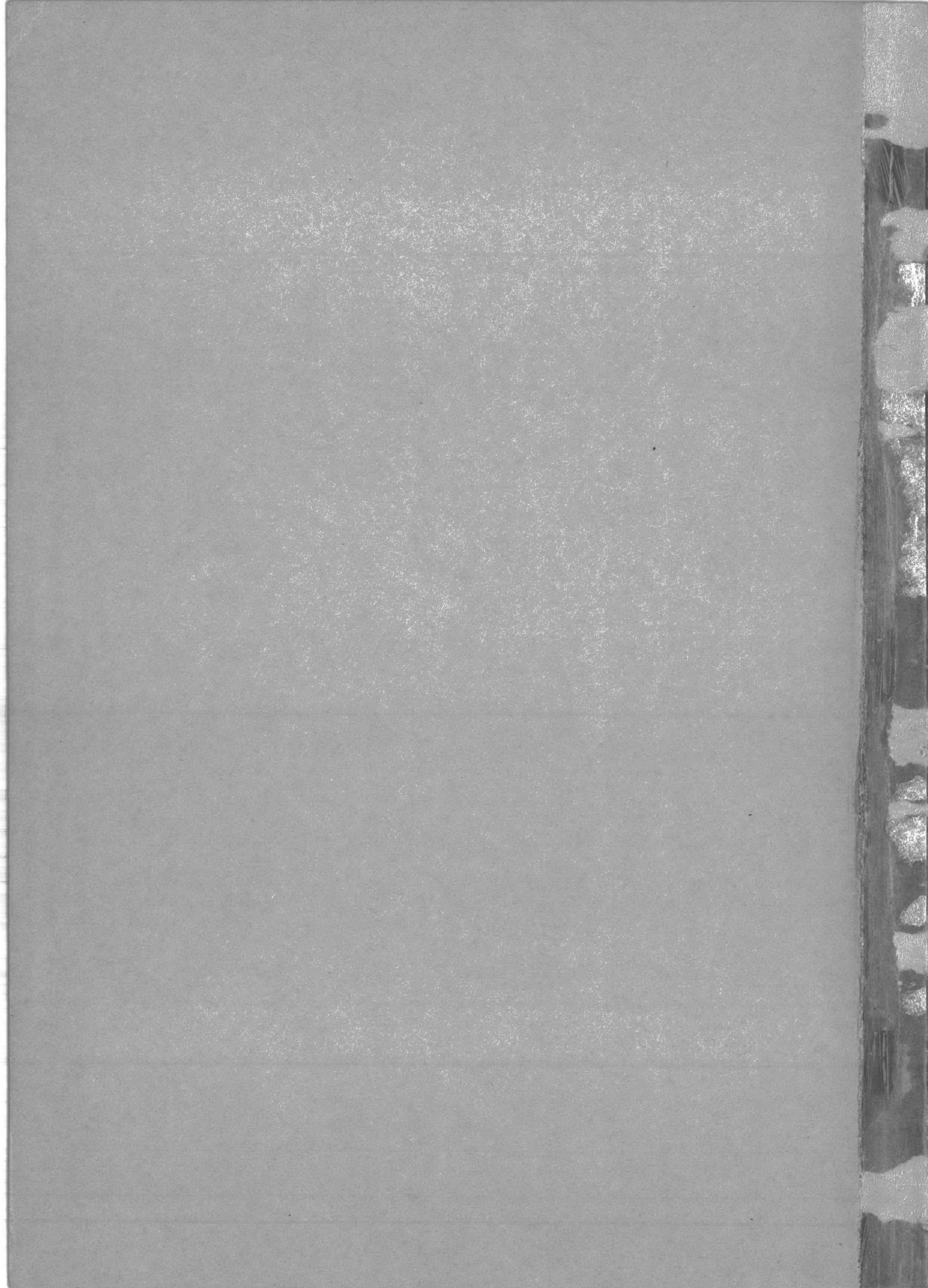
Bereiding van mangaandioxide

adres:

Markt 9

datum:

5-juni 1970



<u>Inhoudsopgave</u>	blz.
Samenvatting2
Inleiding	3
Fysische en chemische aspecten van het proces	5
De ontleding van mangaanarbonaat	6
De omzetting van MnO_2 naar Mn_2O_313
Beschrijving van het proces	16
<u>Berekeningen</u>	
Fluidbed17
Cycloon	25
Warmtewisselaar27
De opstartoven	32
Literatuurlijst	35
<u>Bijlagen</u>	
1. Grafieken36
2. Flow-sheet, massa- en warmtebalans42

Samenvatting over de technologische uitvoering van het proces.

De ontworpen fabriek dient voor de omzetting van mangaancarbonaat met behulp van thermische ontleding en luchtoxidatie tot mangaandioxide.

De fabriek is ontworpen voor een capaciteit van 30.000 ton per jaar, dit komt neer op een verbruik van 1 kg mangaancarbonaat per seconde.

Aangezien de ontleding van natuurlijk mangaancarbonaat slechts in beperkte mate tot mangaandioxide leidt, wordt er gebruik gemaakt van geprecipiteerd

mangaancarbonaat. De slechte ontleding van natuurlijk erts is te wijten aan de moeilijke diffusie van lucht (zie ook het theoretische gedeelte).

De ontledingsreactie vindt plaats in een fluid bed reactor, zodat aan de grondstof de eis gesteld moet worden, dat de grootte van de deeltjes binnen bepaalde grenzen ligt.

In het navolgende verslag zijn berekeningen opgesteld van een reactor met één fluid bed, twee bedden en drie bedden. Zoals zal blijken, valt de uiteindelijke keuze op een reactor met één fluid bed.

Omdat het gehele ontwerp nogal duur is in vergelijking met andere methoden, vooral die welke gebruik maken van erts met een hoog percentage aan mangaandioxide, moet het rendement zo hoog mogelijk gesteld worden. In het ontwerp is het rendement op 98% gesteld.

De voeding moet een deeltjesgrootteverdeling hebben tussen 30 en 60 μ .

Is het niet mogelijk een wijze van precipiteren te vinden, die deeltjes geeft binnen de gestelde grenzen van grootte, dan zullen de deeltjes op de een of andere manier op de gewenste grootte gebracht moeten worden. Dit kan gebeuren door breken of granuleren van de oorspronkelijke deeltjes gevolgd door uitzeven van de juiste fracties. Een goede zeefanalyse is niet alleen belangrijk voor de fluïdisatieomstandigheden, maar ook voor de berekening van de stofafvang bij de cyclonen.

Samuel?

Inleiding

In de praktijk wordt mangaandioxide verkregen uit erts, waarin het al in een voldoende hoog percentage aanwezig is. De in dit verslag gevolgde methode dient om mangaandioxide uit ertsen met een lager percentage mangaandioxide te verkrijgen. Vooral in Noord-Amerika, waar het erts pyrolusiet voorkomt, met een tamelijk laag percentage mangaandioxide, zoekt men naar methoden om het oxide op een rendabele manier te verkrijgen. Mangaandioxide werd vroeger veel gebruikt voor de bereiding van chloor. Tegenwoordig vindt het vooral toepassing in de metaalindustrie, als toevoeging aan legeringen. Aan de zuiverheid worden dan geen hoge eisen gesteld. Een andere toepassing is als depolarisator in batterijen. Vooral na het introduceren van de transistor heeft dit een grote vlucht genomen, en de belangrijkheid ervan neemt nog steeds toe. De levensduur van een batterij is afhankelijk van de zuiverheid van het mangaandioxide, zodat er aan de zuiverheid hoge eisen gesteld worden. Mangaanerts met een hoog percentage mangaan vindt men in Rusland en in India, ertsen met een lager mangaanpercentage in Noord-Amerika.

54472

2.5.16%

Fysische en chemische aspecten van het proces

De bereiding van mangaancarbonaat.

De bereiding uit erts wordt meestal vooraf gegaan door uitloggen, waarbij het erts ~~wordt~~ van de meeste verontreinigingen ontdaan kan worden.

Is het mangaangehalte van het erts laag, dan wordt het eerst gereduceerd met koolmonoxide, waardoor het aanwezige mangaan overgaat in Mn-II

Er moet zodanig gereduceerd worden dat het aanwezige ijzeroxide niet

reactie vgl.?

beïnvloed wordt. Daarna wordt het erts behandeld met ammoniak en koolzuur,

waardoor Mn-II als het mangaanammoniumcarbonaat-complex in oplossing

gaat. Dit complex gaat na verhitting over in mangaancarbonaat (litt. 1).

Het mangaanerts kan ook uitgetrokken worden met zwavelzuur, nadat het

in een rotatie oven bij ongeveer 700 °C door toeslagen is gereduceerd.

vgl.?

De ruwe sulfaatoplossing wordt gereinigd en electrolytisch omgezet tot

MnO₂ en H₂SO₄ (litt.1).

De bereiding van mangaandioxide.

Mangaancarbonaat wordt bij 340-450 °C onder inleiden van een overmaat zuurstof omgezet in MnO₂ en CO₂ (litt.3 en 8).

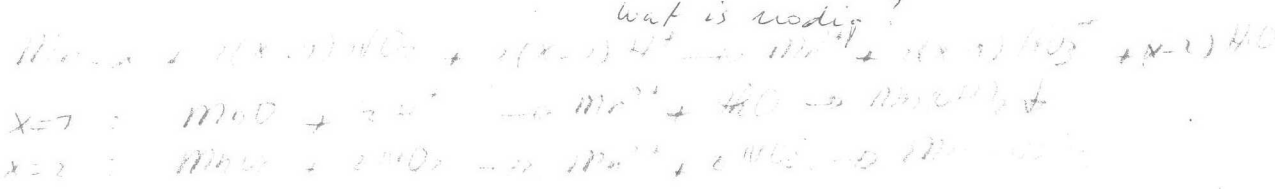
Het mangaan kan uit het erts opgelost worden in nitreuze dampen, waarbij

?

mangaannitraat ontstaat. Dit kan bij 180 °C ontleed worden tot MnO₂ en NO₂.

Tot een temperatuur van 350 °C ontstaat γ -MnO₂, er boven β -MnO₂ (litt.1).

Wat is nodig?



with
modifiers?

De ontleding van mangaan^hcarbonaat

De thermische ontleding van mangaancarbonaat (litt.3 en 8) resulteert in de vorming van oxiden van mangaan. De oxiden, die kunnen ontstaan zijn: MnO, MnO₂, Mn₂O₃ of Mn₃O₄. Welk oxide er zal ontstaan is afhankelijk van de volgende punten: ca. 110508

1. de atmosfeer waarin de ontleding plaats heeft.
2. de hoeveelheid zuurstof t.o.v. de hoeveelheid mangaancarbonaat.
3. de temperatuur waarbij de ontleding plaats vindt.
4. de deeltjesgrootte en de stapeling van het mangaancarbonaat. ?
5. de tijd waarin de ontleding plaats vindt.
6. de aan- en afvoer van gassen.

Aan de hand van bovenstaande punten zal de ontleding van mangaancarbonaat besproken worden.

ad 1. De atmosfeer waarin de ontleding plaats heeft.

(zie grafieken 1 en 2)

In een atmosfeer, die geen zuurstof bevat, blijkt zowel uit grafiek 1 (curve 1) als uit grafiek 2 (curve 2 en 3) dat het eerste ontledingsproduct MnO is.

De ontledingsreactie van mangaancarbonaat in MnO is endotherm. Bij een D.T.A.-analyse blijkt de endotherme piek te liggen bij 420 °C (grafiek 2).

In een CO₂-atmosfeer vindt men een kleine exotherme piek bij 480°. Dit duidt op de exotherme overgang naar hogere oxiden (zie ook grafiek 3). ?

In grafiek 2 curve 2 blijkt de endotherme piek bij 890 ° verdwenen te zijn, wat erop duidt, dat er geen overgang van Mn₂O₃ naar Mn₃O₄ is. ?

De conclusie hieruit is dat MnO direct omgezet wordt in Mn₃O₄ volgens: ?



In een inerte stikstofatmosfeer zou men verwachten dat het ontledingsproduct van mangaancarbonaat uitsluitend MnO zou zijn. Toch blijkt er zowel uit grafiek 1 als uit grafiek 2 dat er nog een ander oxide gevormd wordt.

In grafiek 1 treedt nl. nog een gewichtsafname op, terwijl in grafiek 2 curve 3 enkele endotherme minima te zien zijn. ^{Zeker (2) is voor} Waarschijnlijk is tengevolge van ^{klein} uitzetting de oven, waarin de analyse plaats vindt, niet geheel afgesloten ^{door} waardoor luchtoxidatie op kan treden van het MnO via Mn₂O₃ tot Mn₃O₄. ^{afsluiten} ?

We mogen dus concluderen dat de ontleding in een inerte atmosfeer tot MnO leidt. ^(naar bij reactie)

dit bleek uit in
 bijgevoegde tabel
 $MnCO_3 \xrightarrow{O_2} MnO_2$
 $MnO \xrightarrow{O_2} MnO_2$
 (X ≤ 2)

Temp) 3
 → E ≤ 30 min

proeven in gesloten oven 4
 - bijgevoegde tabel met bij zeer
 goed gewicht Master reagent
 (controle) in bijgevoegde
 tabel (Master reagent)

In een zuurstofatmosfeer blijkt er ten opzichte van de vorige genoemde omstandigheden een aanmerkelijk verschil te bestaan. In grafiek 1 curve 2 treedt bij 30,5 % een klein plateau'tje op. Dit plateau komt overeen met de vorming van MnO_2 . Het is het eerste plateau dat optreedt. Dit zou er op kunnen wijzen, dat de ontleding van mangaancarbonaat in zuurstof niet via MnO , maar via MnO_2 verloopt. Ook grafiek 2 curve 4 stemt daarmee overeen. Hierin is het grote endotherme minimum verdwenen (bij 420 °) en is de curve in het gebied van 170-450 ° naar de exotherme kant verschoven.

Dit duidt op de exotherme reactie:



Bovendien komt de endotherme piek bij 550 ° in grafiek 2 curve 4 goed overeen met dezelfde piek in grafiek 3 curve 3, wat duidt op de overgang van MnO_2 naar Mn_2O_3 .

In lucht zou men een zelfde patroon verwachten als in zuurstof.

Maar aangezien de concentratie van zuurstof bij een gelijkblijvend oven-volume kleiner is en er bovendien nog CO_2 vrijkomt, is het mogelijk dat er geen MnO_2 maar een ander oxide gevormd wordt (zie onder ad 2).

Uit grafiek 4 blijkt de volledige omzetting van $MnCO_3$ in MnO_2 bij 370 ° pas na 30 min bereikt te worden. De grafieken zijn opgenomen met een opwarmingssnelheid van 5 ° per min, zodat de volledige omzetting bereikt wordt in een temperatuurgebied waarin het MnO_2 niet meer stabiel is. (zie ook ad 3). Er blijken dus aan de ontleding in lucht nog enkele haken en ogen te zitten.

ad 2. De hoeveelheid zuurstof t.o.v. de hoeveelheid mangaancarbonaat.

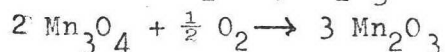
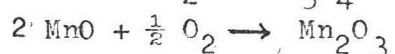
De vorming van mangaandioxide als ontledingsproduct is afhankelijk van de hoeveelheid aanwezige zuurstof (zie grafiek 5).

Uit deze figuur blijkt, dat bij 0,1 g carbonaat de ontleding leidt tot MnO_2 , dat bij verhoging van temperatuur bij 550 ° overgaat in Mn_2O_3 , wat op zijn beurt bij 890-910 ° overgaat in Mn_3O_4 . In curve 2 is het eerste plateau naar boven verschoven. Conclusie: er wordt niet alleen MnO_2 gevormd, maar ook Mn_2O_3 . In curve 3 is het plateau bij 430 ° geheel verdwenen. Bij een monstergewicht van 2,0 g wordt dus geen MnO_2 gevormd, maar Mn_2O_3 . Bij curve 4 is de ontleding pas bij 490 ° beëindigd en is het eindproduct een mengsel van oxiden, met als hoofdbestanddeel Mn_3O_4 .

Uit het voorafgaande blijkt , dat de hoeveelheid zuurstof bij de ontleding van mangaancarbonaat van het grootste belang is.

Een stoichiometrische hoeveelheid zuurstof is niet voldoende. Er moet gezorgd worden voor een overmaat zuurstof, om tweeërlei redenen.

Bij de ontleding wordt CO_2 gevormd. Daardoor wordt de zuurstofconcentratie lager. Als we er vanuit gaan dat de reactiesnelheid afhankelijk is van de diffusie, dan is het noodzakelijk dat er een overmaat zuurstof aanwezig is om een snelle diffusie mogelijk te maken. Wanneer ook nog in aanmerking wordt genomen dat het gevormde CO_2 weg moet kunnen diffunderen is de noodzaak van een overmaat zuurstof aangetoond. Er moet tevens voor gezorgd worden dat de CO_2 zo snel mogelijk wordt afgevoerd en verse lucht wordt toegevoerd. De vraag rijst alleen waarom in een overmaat zuurstof MnO_2 gevormd wordt en in een inerte atmosfeer of in vacuum MnO . Uit verschillende onderzoeken blijkt, dat MnO slechts onder zeer hoge zuurstofdrukken over te voeren is in MnO_2 (litt. ⁴6). We moeten dus aannemen dat bij de ontleding van mangaancarbonaat in overmaat zuurstof geen MnO ontstaat, maar direct MnO_2 . Dit betekent dat de ontleding van mangaancarbonaat in MnO_2 slechts dan plaats heeft, als de oxidatiesnelheid groter is dan de ontledingssnelheid. Afhankelijk van de temperatuur is het ontledingsproduct, MnO_2 , Mn_2O_3 , of Mn_3O_4 (zie ad 3). Als de ontledingssnelheid groter is dan de oxidatiesnelheid zal er MnO gevormd worden. Dit reageert met CO_2 tot Mn_3O_4 of met zuurstof tot Mn_2O_3 volgens:



De eindconclusie luidt, dat de thermische ontleding van mangaancarbonaat in een overmaat zuurstof leidt tot MnO_2 zonder tussenvorming van MnO .

... to make
... of ...
... with ...
... and ...

ad 3. De temperatuur, waarbij de ontleding plaats heeft.

Volgens grafiek 3 blijken alle mangaanoxiden een temperatuurgebied te hebben waarbinnen zij stabiel zijn. Zo blijkt uit curve 3, dat MnO_2 bij 550° een endotherme piek bezit, die overeen komt met de overgang naar Mn_2O_3 . Het endotherme effect bij 920° is het verval van Mn_2O_3 in $\beta - Mn_3O_4$, dat bij 1150° een kristalverandering ondergaat en overgaat in de γ -modificatie.

Het MnO wordt door verwarming in Mn_2O_3 overgeoxideerd, wat zich uit in een exotherm effect bij 520° .

Grafiek 4 geeft de ontleding weer bij verschillende temperaturen. De curven 1, 2 en 3 zijn allen opgenomen in het temperatuurgebied waar MnO_2 de stabiele vorm is, naast MnO , maar er is gewerkt in een atmosfeer van lucht, zodat MnO niet optreedt (zie ad 2.). Er blijkt dan ook alleen MnO_2 te ontstaan. Curve 4 ligt in hetzelfde gebied. Er ontstaat echter Mn_2O_3 en wel direct na het invoeren van het monster in de oven. Dit duidt erop, dat bij een temperatuur van 450° de ontledingssnelheid groter is dan de oxidatiesnelheid. De curven 5 en 6 liggen beide in het gebied waar Mn_2O_3 stabiel is. In dit temperatuurgebied verloopt de oxidatie via MnO .

Uit het voorafgaande blijkt, dat de ontleding van mangaancarbonaat naar MnO_2 vrij nauwe temperatuurgrenzen kent. Een te hoge temperatuur versnelt de ontledingsreactie en vertraagt de diffusie, dus de oxidatiereactie, hetgeen overeenstemt met wat onder ad 2 opgemerkt is.

De stabiliteit van de verschillende oxiden in verband met de zuurstofspanning en de temperatuur is ook af te lezen uit het stabiliteitsdiagram, grafiek 6. Volgens dit diagram wordt er in lucht van 1 atmosfeer bij de genoemde temperaturen nooit MnO_2 gevormd. De hoogste temperatuur waarbij MnO_2 nog stabiel is, is volgens dit diagram 460° . Dit zou de vorming van Mn_2O_3 bij 450° in grafiek 4 kunnen verklaren. Er blijkt bovendien uit dat de thermogrammen niet geheel juist zijn. Dit is te wijten aan het feit dat de thermogrammen afhankelijk zijn van de ovenbouw door de warmte uitwisseling. Omdat er echter een referentiediagram aanwezig is, zijn ze toch bruikbaar (fig. 3).

Volgens fig. 2 curve 1 wordt mangaancarbonaat in lucht eerst geoxideerd naar MnO en vervolgens tot Mn_2O_3 . Waarschijnlijk is er te weinig zuurstof aanwezig om een snelle directe oxidatie te geven.

opged. in ...

ad 4. De deeltjesgrootte en de stapeling van het mangaancarbonaat. Zoals reeds eerder gezegd is, is de ontleding en de daarop volgende oxidatie van mangaancarbonaat afhankelijk van de diffusie van de zuurstof. De snelheid van diffunderen bepaalt het oxide dat zal ontstaan, waarbij ook de temperatuur een grote rol speelt. Wordt de temperatuur constant gehouden dan zal de snelheid van oxidatie afhankelijk zijn van de mogelijkheid hoe gemakkelijk de zuurstof het mangaancarbonaat kan bereiken. In de eerste plaats volgt hieruit dat een lossere stapeling van het carbonaat de voorkeur verdient boven een dichte stapeling. Bij een lossere stapeling zal makkelijker MnO_2 gevormd worden. Vergelijk bijvoorbeeld fig. 7 en 8. Figuur 8 is verkregen uit een proef in een porseleinen poreuze smeltkroes en een losse stapeling, zodat een goede diffusie mogelijk was. Bij fig. 7 daarentegen was het monster gevat in een platina kroes en dicht gepakt. Er blijkt uit de figuren, dat bij de eerste proef wel MnO_2 gevormd wordt, terwijl dit bij de tweede proef niet het geval is.

De ontleding van mangaancarbonaat begint aan de buitēkant van de deeltjes en zet zich naar binnen toe voort. (litt. 5). Door de vorming van een oxidelaag zal het moeilijker worden voor de zuurstof om naar binnen te diffunderen en voor de kooldioxide in tegenovergestelde richting. Hoe dikker de laag, hoe moeilijker. Door kleine deeltjes te nemen kan de laag zo dun mogelijk worden gehouden. De kans, dat een deeltje mangaancarbonaat geheel in MnO_2 wordt omgezet, wordt dan groter. Is de zuurstof niet in staat om snel genoeg door de oxidelaag te diffunderen, dan wordt er binnen de laag MnO gevormd, wat met het eveneens gevormde CO_2 reageert tot Mn_3O_4 , of met zuurstof tot Mn_2O_3 . Figuur 9 toont het verschil aan. Terwijl er bij curve 2 duidelijk MnO gevormd wordt, wat aangetoond wordt door het maximum aan het eind van de ontleding, komt iets dergelijks in curve 1 niet voor. Daar is de ontleding bij een lagere temperatuur reeds ten einde. De totale reactie verloopt in dit geval gemakkelijker.

De conclusie luidt, dat voor het verkrijgen van MnO_2 door ontleding van mangaancarbonaat, men de carbonaatdeeltjes zo klein mogelijk moet houden en de stapeling zo luchtig mogelijk.

ad 5. De tijd, waarin de ontleding plaats heeft.

Wanneer een monster mangaancarbonaat snel verwarmd wordt, zullen er twee factoren optreden, die de vorming van MnO_2 tegengaan. In de eerste plaats zal door verhoging van de temperatuur de ontledingsreactie sneller gaan verlopen. In de tweede plaats wordt de diffusie van de zuurstof naar het carbonaat tegengewerkt. Het resultaat zal zijn dat de ontledingsreactie sneller zal gaan dan de oxidatiereactie. Er zal Mn_3O_4 ontstaan uit MnO en CO_2 . Dit komt zeer duidelijk tot uiting in grafiek 7.

Bij verwarmingssnelheden van 3 en 5 ° per min treedt de exotherme piek, die duidt op de overgang van MnO naar Mn_2O_3 niet op. Bij 7°/min is er tussen 350 en 480 ° geen warmteëffect. In dit geval is de vorming van MnO_2 zodanig dat de warmte die erbij vrijkomt, wordt genivelleerd door het warmteëffect van MnO . Er is dus zowel MnO_2 als MnO aanwezig. Dat er MnO aanwezig is blijkt ook uit het lichte exotherme effect bij 480 °.

ad 6. De aan- en afvoer van gassen.

Zoals uit het voorafgaande blijkt, is het voor de vorming MnO_2 van belang dat er steeds voldoende zuurstof aanwezig is. Is er te weinig zuurstof aanwezig dan zal de ontleding plaats hebben tot MnO , dat onmogelijk kan worden omgezet tot MnO_2 . Daar er tijdens de ontleding steeds CO_2 gevormd wordt, dat de aanwezige lucht verdunt, dient dit CO_2 zo snel mogelijk te worden afgevoerd.

Résumé

1) De ontledingsreactie is afhankelijk van de hoeveelheid zuurstof.

Hierdoor wordt bepaald welk oxide wordt gevormd.

2) De ontleding tot MnO_2 wordt bepaald door de mogelijkheid van zuurstofdiffusie naar het mangaancarbonaat.

3) MnO_2 kan alleen dan door thermische ontleding van mangaancarbonaat bereid worden als de oxidatiereactie sneller is dan de ontledingsreactie.

4) De aangelegde temperatuur bepaalt welk oxide stabiel is. De vorming van MnO_2 wordt door vrij nauwe temperatuurgrenzen beperkt.

5) De deeltjes moeten zo klein mogelijk gehouden worden en de stapeling zo luchtig mogelijk.

6) De aan- en afvoer van de gassen moet zo snel mogelijk geschieden.

Conclusie

Voor de bereiding van MnO_2 door thermische ontleding van mangaancarbonaat is de aangewezen reactor een fluid bed reactor.

Deze reactor heeft de volgende voordelen:

1. Makkelijke in standhouding van de juiste temperatuur.
2. Het gebruik van kleine deeltjes is mogelijk.
3. Er wordt een luchtige stapeling verkregen.
4. De aanvoer van lucht kan behoorlijk groot zijn.

Er zijn echter ook enkele nadelen aan verbonden:

1. De deeltjesgrootte mag niet te klein genomen worden.
2. Bij een grote luchttoevoer treedt meesleuring op.

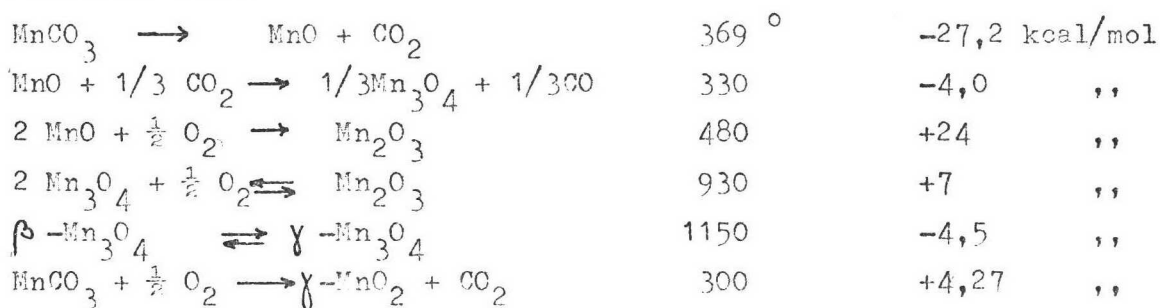
Opmerkingen

In vele artikelen over MnO_2 blijkt, dat het oxide bestaat uit een niet-stoichiometrische verhouding van mangaan en zuurstof. Dit wordt verklaard, door te veronderstellen dat het kristalrooster zuurstof absorbeert.

De vervalproducten (MnO en Mn_2O_3) geven wel een goede stoichiometrische verhouding van mangaan en zuurstof, ondanks het feit dat bij ontledingsproeven in een afgesloten systeem de zuurstofconcentratie toeneemt.

Een betere verklaring is dan ook dat het MnO_2 niet geheel zuiver is, maar een weinig van een ander oxide bevat, waardoor een lagere Mn/O-verhouding dan de stoichiometrische ontstaat.

Hieronder volgen de reacties, die bij de ontleding van mangaancarbonaat op kunnen treden met daarachter vermeld de overgangstemperatuur en de reaktiewarmte:



De omzetting van MnO_2 tot Mn_2O_3 (litt.4)

De dissociatiereactie $4 MnO_2 \rightleftharpoons 2 Mn_2O_3$ blijkt in het temperatuurgebied van 440° tot 640° in voorwaartse richting een evenwicht te bereiken, hoewel dit erg traag tot stand komt. Tevens blijkt, ~~dat~~ bij lagere temperaturen het evenwicht zich langzamer in te stellen en de bij het evenwicht behorende zuurstofdruk lager te liggen (zie fig. 10 en 11). De recombinatiereactie treedt alleen op bij zeer hoge zuurstofdrukken en bereikt ook na lange tijd geen evenwicht. Bij lagere temperaturen lijkt het dan ook of de reactie onomkeerbaar is.

De ontleding van MnO_2 begint aan het oppervlak van de deeltjes. Er wordt zuurstof afgegeven en er wordt een laagje Mn_2O_3 gevormd. Dit laagje Mn_2O_3 bepaalt de diffusie van de zuurstof. Hoe dikker en dichter de laag, hoe moeilijker het voor de zuurstof wordt om weg te diffunderen.

Bij temperaturen van $380-400^\circ$ is de gevormde laag erg dicht, zodat de ontledingssnelheid praktisch nul is. Bij temperaturen van 500° en hoger echter wordt een volledige omzetting van MnO_2 bereikt. (litt.6)

Voor de evenwichtsdruk geldt de volgende afhankelijkheid van de temperatuur:

$$-4,567 \log p_{O_2} = 37,87/T - 51,28$$

Grafisch uitgezet levert dit figuur 12 op.

Uit deze figuur blijkt de evenwichtsdruk bij 555° $18,5$ atm te zijn en bij 474° $1,36$ atm, hetgeen redelijk overeenstemt met wat uit figuur 10 en 11 gevonden is.

De omzetting van MnO naar MnO_2

Zoals uit lit.3 en 8 blijkt is onder atmosferische condities de omzetting van MnO in MnO_2 niet mogelijk. Slechts onder zeer hoge zuurstofdruk treedt er vorming van MnO_2 op. (lit.7). Het oxide dat ontstaat heeft een Mn/O verhouding van $1,95-1,96$. In het eindproduct is waarschijnlijk nog Mn_2O_3 aanwezig.

Uit onderstaande tabel blijkt de invloed van de zuurstofdruk op het oxide dat gevormd wordt uit MnO:

druk (atm)	n (uit MnO _n)
205	1,95
125	1,96
80	1,95
55	1,95
30	1,95
20	1,63
0,2	1,42

Onder atmosferische condities ontstaat Mn₂O₃. Dit is niet meer terug te voeren in MnO₂. Er dient dus voor gezorgd te worden dat er bij de thermische ontleding van mangaancarbonaat geen Mn₂O₃ ontstaat.

Reactiekinetiek

In figuur 13 is uitgezet de omgezette fractie $\alpha = (1 - w/w_0)$, waarin w is het gewicht na tijd t en w₀ het gewicht op tijdstip t=0, tegen de tijd bij verschillende temperaturen (lit.5).

In het gebied waar 80-90% is omgezet, kan de omzetting beschreven worden als:

$$(w/w_0)^{1/3} = -kt + A \quad \rightarrow \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt + B$$

Differentiatie van deze vergelijking levert op:

$$\frac{-dw}{dt} = k_0 w^{2/3}, \quad \text{waarin } k_0 \text{ is de snelheidsconstante, } k_0 = 3kw_0^{1/3}.$$

Door (w/w_0) tegen t uit te zetten, kan k bij verschillende temperaturen bepaald worden (fig.14).

T (°C)	k	T (°C)	k
300	0,18	352	1,00
310	0,27	370	1,68
320	0,33	386	2,30
330	0,52	395	3,06

De ontleding moet dus bij een niet te lage temperatuur worden uitgevoerd, omdat hij dan te traag verloopt.

De aktiveringsenergie kan bepaald worden uit de Arrhenius-vergelijking. Aangezien $k = 3k_0$ mag k in de vergelijking worden ingevuld, omdat de overige termen constanten zijn. Dit geeft:

$$d(\ln k)/d(1/T) = -E/R$$

Uit figuur 15 volgt voor de aktiveringsenergie $E = 22,5$ kcal/mol.

De reactie begint bij een kern, verspreidt zich over het oppervlak en zet zich naar binnen toe voort.

Er zijn drie stadia te onderscheiden:

1. het beginstadium, met inbegrip van de inductieperiode, waarvoor geldt

$$\alpha = at^4$$

2. voor grote deeltjes met een straal r beantwoordt de reactie aan:

$$v/r = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

3. voor kleine deeltjes voldoet de vergelijking: $\ln(1 - \alpha) = A - kt$.

Beschrijving van het proces

De ontledingsreactie vindt plaats in een fluid bedreactor, die autotherm werkt (voor een flow-sheet van het ontwerp zie bijlage 2).

De warmte die vrijkomt bij de omzetting van mangaancarbonaat naar mangaandioxide wordt gebruikt om het toe te voeren mangaancarbonaat tot de gewenste temperatuur op te warmen. De temperatuur in de reactor dient op 400° te worden gehandhaafd (zie theorie). De regeling van de reactortemperatuur kan geschieden door regeling van de temperatuur van de inkomende lucht. Deze lucht wordt opgewarmd in een warmtewisselaar, waar de benodigde warmte geleverd wordt door het uit de reactor komende gas. Door regeling van de hoeveelheid hete gassen kan dan de ingaande luchttemperatuur geregeld worden.

Voor het opstarten van het proces moet een luchtvoorverwarmer ingeschakeld worden tot de gewenste reactortemperatuur bereikt is. Men kan het verwarmen van de lucht in het fornuis koppelen aan de temperatuur van de in de reaktor ingevoerde lucht door regeling van de hoeveelheid aardgas die gestookt wordt in het fornuis. Is het uit de reaktor ontwijkende gas warm genoeg, dan neemt de warmtewisselaar de opwarming over. Het fornuis wordt dan alleen gebruikt bij eventuele storingen, zoals vervuiling van de warmtewisselaar. Om deze vervuiling tegen te gaan en om een te grote entrainment te voorkomen wordt het gas uit de reaktor eerst door enkele cyclonen geleid, met daarachter eventueel nog een luchtfilter.

Om de drukval over het gehele systeem te overwinnen wordt een compressor gebruikt.

De grondstof mangaancarbonaat wordt bovenin het bed toegevoerd, het gevormde mangaandioxide onderin afgevoerd.

Voor een produktie 30.000 ton per jaar is een grondstoftoevoer van 1 kg/sec nodig. De stoechiometrische hoeveelheid lucht die hiervoor nodig is, bedraagt 0,85 kg per sec. Er is echter een overmaat lucht vereist, dus wordt 1 kg/sec toegevoerd, terwijl een grotere overmaat zeer waarschijnlijk beter is (zie theorie).

Als deeltjesgrootte verdeling van de voeding werd $30-60\mu$ aangenomen.

Berekeningen

Fluid bed.

Bepaling van de gassnelheid.

De deeltjes in het bed hebben een deeltjesgrootte d_p van 30-60 μ . Voor deze deeltjes kan de minimumfluïdisatiesnelheid u_m berekend worden volgens:

$$d_p u_m \rho_g = \left[(33,7)^2 + 0,0408 d_p^3 \cdot \rho_g (\rho_s - \rho_g) C \right]^{1/2} - 33,7. \quad (1)$$

μ

Eveneens kan de uitblaassnelheid u_t bepaald worden volgens:

$$u_t = \left[\frac{4 \rho d_p (\rho_s - \rho_g)}{3 \rho_g C d_p} \right]^{1/2} \quad (2)$$

Bij een aanname van de bolvormigheid van $\phi_s = 0,6$ worden de waarden:

voor $MnCO_3$

d_p	u_m	u_t
30	0,05	4,64
40	0,09	8,25
50	0,14	12,89
60	0,20	18,56

voor MnO_2

30	0,08	7,46
40	0,14	13,27
50	0,23	20,73
60	0,33	29,85
μ	cm/sec	cm/sec

Deze waarden zijn in grafiek 16 uitgezet.

De fluïdisatiesnelheid kan groter worden genomen dan de maximale uitblaassnelheid. Volgens Levenspiel-Kuniï (grafiek 3,9) kan men voor de fluïdisatiesnelheid u_f 30 cm/sec nemen.

De afmetingen van het bed.

De conversie X_B is afhankelijk van de verblijftijd van de deeltjes in het bed.

De gemiddelde conversie van de deeltjes die de stroom verlaten wordt

gegeven door (lit. 9): $1 - \bar{X}_B = \int_{t=0}^{\infty} (1 - X_B)_{\text{deeltje}} E(t) dt. \quad (3)$

Hierin is $E(t)$ voor een backmix model gelijk aan $\frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$.

De kinetiek wordt gegeven door: $(1-X_B) = (1-kt)^3$ (4)

Voor de gemiddelde conversie levert dat:

$$1 - \bar{X}_B = \int_0^{\infty} (1-kt)^3 \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt \quad (5)$$

Hieruit volgt: $1 - \bar{X}_B = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{kt}$ (6)

Voor meerdere bedden in serie geldt:

$E(t) = \frac{1}{(n-1)\tau_i} (t/\tau_i)^{n-1} \cdot e^{-t/\tau_i}$, waarin n is het aantal bedden en τ_i is de verblijftijd per bed.

Vullen we $E(t)$ in in vergelijking 3 en werken we dit uit dan geeft dat:

$$n=2 \quad 1 - \bar{X}_B = \frac{1}{20} \left[\frac{1}{k\tau_i} \right]^2 \quad (7)$$

$$n=3 \quad 1 - \bar{X}_B = \frac{1}{120} \left[\frac{1}{k\tau_i} \right]^3 \quad (8)$$

De reaktiesnelheidsconstante k volgt uit :

$$\ln k = -\frac{11306}{T} + 18,09 \text{ (lit. 5)}, \text{ waaruit volgt voor } k \text{ bij } T=673^\circ\text{K} \quad 3,65 \text{ uur}^{-1}.$$

De verlangde conversie wordt op 98% gesteld.

De afmetingen van de bedden worden dan:

$$1 \text{ bed: } V_b = \phi_{m,s} \cdot \tau / \rho_s (1-\epsilon) = 9,7 \text{ m}^3, \tau_i = 3,4 \text{ uur.} \quad (9)$$

$$O_b = \phi_{m,l} / \rho_l u_f = 6,3 \text{ m}^2 \rightarrow d_t = 2,83 \text{ m.} \quad (10)$$

$$H_b = V_b / O_b = 1,54 \text{ m} \rightarrow L_m = 1,02 \text{ m.} \quad (11)$$

2 bedden: $V_b = 1,2 \text{ m}^3$, $O_b = 6,3 \text{ m}^2$, $H_b = 0,19 \text{ m}$ en $L_m = 0,13 \text{ m}$, bij $\tau_i = 0,434 \text{ uur}$.

3 bedden: $V_b = 0,58 \text{ m}^3$, $O_b = 6,3 \text{ m}^2$, $H_b = 0,09 \text{ m}$ en $L_m = 0,06 \text{ m}$, bij $\tau_i = 0,203 \text{ uur}$.

Het gewicht vaste stof in 1 bed bedraagt:

$$W = O_b H_b (1-\epsilon) (\rho_s - \rho_g) g = 118 \text{ ton.}$$

De drukval over het bed.

De drukval over een bed wordt gegeven door:

$$\Delta P = (1 - \epsilon_m) (\rho_s - \rho_g) \epsilon L_m \tag{12}$$

Dit geeft de volgende uitkomsten:

voor 1 bed: $\Delta P = 0,2 \text{ atm}$

voor 2 bedden: $\Delta P_c = 0,002 \text{ atm}$, $P_{\text{tot}} = 0,04 \text{ atm}$

voor 3 bedden: $\Delta P_c = 0,01 \text{ atm}$, $P_{\text{tot}} = 0,03 \text{ atm}$

Berekening van de zeefplaat.

De drukval over één bed bedraagt $0,2 \text{ atm} = 207 \text{ cm water}$. Dus $0,1 \Delta P = 20,7 \text{ cm water}$.

Er moet echter minimaal gerekend worden met een drukval van 35 cm water over de zeefplaat (ΔP_d). Dan geldt voor het Re-getal in een buis met de dimensies van het bed en onder dezelfde condities als voor het bed gelden ($u_m = 30 \text{ cm/sec}$, $d = 2,83 \text{ m}$, $T = 673^\circ \text{K}$), dat $Re = 1,36 \cdot 10^4$.

Dan blijkt uit lit. 9 fig. 3, 12 dat $C_d = 0,6$. De snelheid van de lucht door de gaatjes volgt dan uit :

$$u_{\text{or}} = C_d \left(\frac{2g\Delta P_d}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{2}} = 6,85 \cdot 10^3 \text{ cm/sec}$$

De fluïdisatiesnelheid is dan gelijk aan $4,4 \cdot 10^{-3}$ keer de snelheid door de openingen.

De oppervlakte van de plaat is $6,3 \text{ m}^2$. Het open oppervlak is $4,4 \cdot 10^{-3} \cdot 6,3 = 27,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Stel de diameter van de gaatjes $d_{\text{or}} = 0,2 \text{ cm}$.

Het aantal gaatjes volgt dan uit :

$$u_f = \frac{\pi d_{\text{or}}^2 u_{\text{or}} N}{4} \rightarrow N = 0,139 / \text{cm}^2$$

Berekening van de entrainment.

Bij een gassnelheid van 30 cm/sec geldt, dat alle deeltjes kunnen worden uitgeblazen. Voor de berekening wordt aangenomen dat het inkomende gas gescheiden wordt in parallele stromen, die ieder met dezelfde gassnelheid door deeltjes van eenzelfde grootte gaan.

De totale entrainment wordt dan gegeven door:

$$F_{\text{tot}} = \sum_{\substack{\text{alle fracties,} \\ \text{waarvoor } u_f > u_t}} (\text{entrainment voor een bepaalde grootte}) \left(\begin{array}{l} \text{fractie van die grootte} \\ \text{in het bed} \end{array} \right) \tag{13}$$

Om dit te kunnen berekenen is het noodzakelijk een deeltjesgrootteverdeling aan te nemen.

Stel de cumulatieve verdeling is als volgt:

< 25 μ	0 %
< 30 μ	5 %
< 40 μ	40 %
< 50 μ	80 %
\leq 60 μ	100 %

Uit ^{de} ~~het~~ in een grafiek geeft dit grafiek 17. Hieruit wordt de differentieële curve verkregen, zie grafiek 18. Uit deze grafiek volgt de onderstaande deeltjesgrootteverdeling:

grootte	fractie	grootte	fractie
30 μ	5 %	50 μ	19 %
35 μ	12 %	55 μ	13 %
40 μ	23 %	60 μ	6 %
45 μ	21 %		

De entrainment kan nu bepaald worden uit lit. 9 fig. 10, 3.

Uit deze grafiek kan $\frac{F_t}{0_b \rho_g u_f}$ bepaald worden.

d_p	$\frac{u_f^2}{\rho_s^2 d_p^2}$	$\frac{F_t}{0_b \rho_g u_f} \cdot 10^{-2}$
32,5	27,9	2,7
37,5	25,1	2,2
42,5	22,1	2,1
47,5	19,8	1,5
52,5	17,9	1,2
57,5	16,4	1,1

De totale entrainment volgt dan uit vergelijking 13 (blz. 19); $F_{tot} = 1,780 \text{ kg/sec}$. Dit is met enkele cyclonen goed af te vangen (zie cycloonberekening).

Massabalans en warmtebalans voor één bed, twee bedden in serie, drie bedden in serie

Voor één bed:

Er wordt in het bed 98% omgezet. De invoer bedraagt 1 kg MnCO_3 /sec.

Er wordt dus 0,98 kg=8,5 gmol/sec MnCO_3 omgezet. De bedtemperatuur is 400 °.

Massa- en warmtebalans:

In:	ϕ_m kg/sec	C_p cal/kg°C	T °C	ϕ_w cal/sec
MnCO_3	1,00	169,5	20	3390
lucht	1,00	255	t	255t
reactiewarmte				79300

Uit:

MnCO_3	0,02	169,5	400	1356
MnO_2	0,74	148,4	400	43900
O_2	0,084	250	400	8400
N_2	0,78	261	400	81432
CO_2	0,38	280	400	42560

Uit de warmtebalans volgt dan:

$$82690 + 255t = 177656 \rightarrow t = 372,8 \text{ °C.}$$

De in te voeren lucht moet een temperatuur hebben van 372,8 °C.

Voor twee bedden:

In bed 1 (het bovenste bed) wordt ingevoerd 1 kg MnCO_3 per sec. de verblijftijd is 0,434 uur. Volgens vergelijking 7 (blz. 18) is de conversie 84,2 %.

Dus in bed 2 (het onderst bed) komt 0,158 kg MnCO_3 per sec.

Hiervan wordt 13,8% omgezet, dit is 1,2 gmol MnCO_3 per sec. Stel de temperatuur moet in beide bedden gehandhaafd worden op 400 °C.

Massa- en warmtebalans:

In:	ϕ_m	c_p	T	ϕ_w
	kg/sec	cal/kg ^o	o ^o C	cal/sec

bed 1:

MnCO ₃	1,00	169,5	20	3390
O ₂	0,201	250	t ₁	50,25t ₁
N ₂	0,78	261	t ₁	203,58t ₁
CO ₂	0,053	280	t ₁	14,84t ₁
reactiewarmte				68100

Uit bed 1:

MnCO ₃	0,158	169,5	400	10730
MnO ₂	0,640	148,4	400	37900
O ₂	0,084	250	400	7350
N ₂	0,78	261	400	77200
CO ₂	0,374	280	400	30200

In bed 2:

MnCO ₃	0,158		400	10730
MnO ₂	0,640		400	37900
lucht	1,00	255	t ₂	255t ₂
reactiewarmte				11300

Uit bed 2:

MnCO ₃	0,02		400	1379,7
MnO ₂	0,745		400	45404
O ₂	0,201		400	20452
N ₂	0,78		400	82857
CO ₂	0,053		400	6040

Uit de warmtebalans over bed 1 volgt:

$$71490 + 268,7t_1 = 181030 \rightarrow t_1 = 407,7 \text{ } ^\circ.$$

Uit de warmtebalans over het tweede bed volgt:

$$59930 + 255t_2 = 156133 \rightarrow t_2 = 377,2 \text{ } ^\circ.$$

Voor drie bedden:

De conversie kan berekend worden met vergelijking 8 (blz. 18).

Massa- en warmtebalans:

	ϕ_m kg/sec	T °C	ϕ_w cal/sec
In bed 1:			
MnCO ₃	1,00	20	3390
O ₂	0,180	t ₁	45t ₁
N ₂	0,780	t ₁	203,6t ₁
CO ₂	0,114	t ₁	31,92t ₁
reactiewarmte			53600
Uit bed 1:			
MnCO ₃	0,338	400	23000
MnO ₂	0,500	400	29700
O ₂	0,088	400	8800
N ₂	0,780	400	81432
CO ₂	0,367	400	41104
In bed 2:	0,338	400	23000
MnCO ₃	0,338	400	23000
MnO ₂	0,500	400	29700
O ₂	0,209	t ₂	.52,25t ₂
N ₂	0,780	t ₂	203,58t ₂
CO ₂	0,029	t ₂	8,12t ₂
reactiewarmte			18100
Uit bed 2:			
MnCO ₃	0,114	400	7730
MnO ₂	0,669	400	39600
O ₂	0,180	400	18000
N ₂	0,780	400	81432
CO ₂	0,114	400	12786
In bed 3:			
MnCO ₃	0,114	400	7730
MnO ₂	0,669	400	39600
lucht	1,00	t ₃	255t ₃
reactiewarmte			6120
Uit bed 3:			
MnCO ₃	0,038	400	2580
MnO ₂	0,727	400	43100
O ₂	0,209	400	20900
N ₂	0,780	400	81432
CO ₂	0,029	400	3248

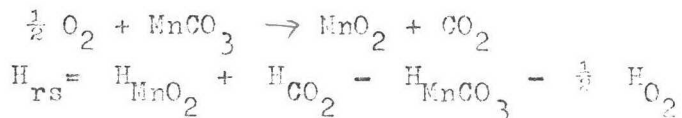
Uit de warmtebalans over bed 1 volgt: $t_1 = 452,9^\circ$.

Uit de warmtebalans over bed 2 volgt: $t_2 = 336^\circ$.

Uit de warmtebalans over bed 3 volgt: $t_3 = 283,6^\circ$.

Opmerkingen over het fluïde bed.

1. De reactiewarmte wordt bepaald uit de reactie:



$$= -124,5 - 94,1 + 211,0 - 0 = -7,6 \text{ kcal/mol (bij } 0^\circ)$$

Bij 400° is dit $-9,3 \text{ kcal/mol}$.

2. De keuze van het aantal bedden wordt beheersd door economische en constructieve aspecten. Zoals uit de berekeningen voor de verschillende bedhoogtes blijkt, zijn deze voor twee bedden en drie bedden erg laag. De doorsnede van het bed wordt bepaald door de fluïdisatiesnelheid en de hoeveelheid doorgevoerd gas. De doorsnede is voor alle bedden gelijk. Voor twee en drie bedden resulteert dit in een plat, breed bed.

→ Voor de warmtevereffening en conversie is ^{dit} minder gunstig. De keuze valt ^{op} dus een reactor die bestaat uit één bed.

Het economische aspect wordt bepaald door de temperatuur van het gas, dat in het bed gevoerd wordt. Ieder bed moet op 400° gehouden worden, en dit kan uitsluitend geregeld worden met het ingevoerde gas.

Uit de warmtebalans blijkt voor het geval van twee bedden, dat het gas uit bed 2 iets verwarmd moet worden, om een temperatuur van 400° te handhaven. Dit kan echter ook bereikt worden door bed 2 op $407,7$ te brengen.

Bij drie bedden is het noodzakelijk om het gas uit bed 3 te koelen. Dit betekent een extra warmtewisselaar moet aan het proces worden toegevoerd.

Bovendien blijkt er tussen de bedden 1 en 2 verwarmd te moeten worden. Om economische redenen wordt dus de voorkeur gegeven aan een reactor, die bestaat uit één of twee bedden.

Om constructieve redenen blijkt één bed beter dan twee bedden in serie. De eindkeuze valt dus op een reactor bestaande uit één fluïde bed.

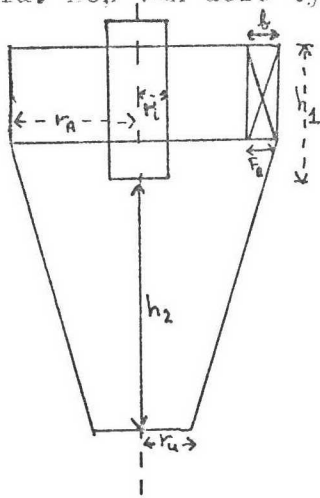
te pakt?

Symbolenlijst behorende bij de berekening van de reactor.

c_p	soortelijke warmte bij constante druk	cal/kg ^o C
d_{or}	diameter van de gaatjes in de zeefplaat	m
d_p	deeltjesdiameter	m
d_t	beddiameter	m
$E(t)$	differentiële verblijftijdsspreiding	
F_{tot}	afvangst in de cycloon	kg
g	versnelling van de zwaartekracht	m/sec ²
H_b	hoogte van het bed	m
ΔH	vormingswarmte	kcal/mol
ΔH_{rs}	reactiewarmte bij 0 °C en 1 atm	kcal/mol
k	reactiesnelheidsconstante	uur ⁻¹
L_{mf}	bedhoogte bij minimale fluïdisatiesnelheid	m
n	aantal bedden	
N_{or}	aantal gaatjes in de zeefplaat	
O_b	oppervlakte van het bed	m ²
t	tijd	sec
T	temperatuur	°C
u_f	fluïdisatiesnelheid	m/s
u_m	minimale fluïdisatiesnelheid	m/s
u_{or}	snelheid door de gaatjes	m/s
u_t	uitblaasnelheid	m/s
V_b	volume van het bed	m ³
W	bedgewicht	kg
X_B	conversie	
ϵ	porositeit	
ϵ_{mf}	porositeit bij minimale fluïdisatiesnelheid	
$\phi_{m,s}$	massastroom van de vaste stof	kg/s
$\phi_{m,l}$	massastroom van de lucht	kg/s
μ	viscositeit	poisse
ρ_s	dichtheid van de vaste stof	kg/m ³
ρ_l	dichtheid van lucht	kg/m ³
	verblijftijd	sec

Cycloon.

Voor de berekening van de cycloon werd gebruik gemaakt van de methode van Muschelknautz en Brunner (lit.10). Zij hebben voor verschillende in de praktijk toegepaste typen de afscheidingscurven en de wrijvingscoëfficiënten bepaald. Eén van deze typen werd gekozen. de kenmerken hiervan zijn:



- $r_a/r_i = 3$
- $F_e/F_i = 0,9$
- $h/r_i = 14,5$
- $b/r_a = 0,27$
- $\alpha = 0,75$
- $\lambda_1 = 0,005$
- $u_i/v_i = 3$
- $\mathcal{E} = 2,45$
- $\beta = 22$

Stel de uitlaatbuis heeft een diameter van 30 cm. Er moet door deze buis $2,18 \text{ m}^3/\text{sec}$. De snelheid in de buis wordt dan:

$$v_i = 2,18.4 / .9.10^{-2} = 30,8 \text{ m/sec}$$

Deze snelheid is te hoog, vooral in verband met de optredende erosie.

Daarom worden er drie cyclonen parallel geschakeld, zodat de snelheid in de uitlaatbuizen $10,3 \text{ m/sec}$ wordt. Dit is een gebruikelijke snelheid.

Het verband tussen de tangentiële snelheid u_i in de uitlaatbuis en de snelheid v_i wordt gegeven door :

$$\frac{v_i}{u_i} = \frac{1}{\frac{F_e/F_i \cdot \alpha}{r_e/r_i} + \left[\lambda_1 + \lambda_s \sqrt{\eta \mu} \left(\frac{F_r \gamma_L}{\mathcal{E} \gamma_s} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r_i}{r_a} \right)^{\frac{5}{8}} \right] h/r_i}$$

$$r_e/r_i = \left(1 - \frac{1}{2} \cdot b/r_a \right) r_a/r_i = 2,6$$

$$\lambda_s = 0,25$$

$$\eta = 0,99 \text{ (gekozen)}$$

$$\mu = \frac{\text{hoeveelheid stof}}{\text{volume gas}} = 1,43$$

$$F_r = \frac{v_i}{(2r_i \cdot g)} = 6,01$$

$$\mathcal{E} = 0,4 \text{ en } r_i/r_a = 0,333$$

Dit alles ingevuld levert op: $u_i/v_i = 2,24$ en dus $u_i = 23,0 \text{ m/sec}$.

De radiale gassnelheid v_r in de uitlaatbuis volgt uit:

$$v_r = \frac{C}{2\pi r_i h_1}, \text{ waarin } h_1 = \frac{1}{3}h = \frac{1}{3} \cdot 14,5 \cdot r_i = 0,725 \text{ m.}$$

De diameter van de deeltjes, die volgens Stokes theoretisch nog kunnen worden afgevangen, is:

$$d_s^* = \sqrt{18 \eta v_r r_i / (\gamma_s - \gamma_l) u_i^2} = 8,65 \mu.$$

De hoeveelheid, die afgescheiden wordt, bedraagt:

$$\mu_1 = 100(\mu - \mu_s) / \mu, \text{ waarin } \mu_s = 0,1 / (d_{50} / d_s^*)^{1,5} \text{ en } d_{50} \text{ de gemiddelde deeltjesdiameter van het ingevoerde stof.}$$

$$\mu_s = 0,00845, \text{ h.u.v. } \mu_1 = 100(1,43 - 0,00845) = 99,4 \%$$

Dus vrijwel alles wordt afgevangen in de cyclonen. Omdat het gas uit de cycloon in de warmtewisselaar geleid wordt verdient het echter aanbeveling het gas nog door een luchtfilter te leiden.

Berekening van de drukval over de cyclonen.

De drukval over een cycloon wordt gesplitst in een drukval over de inlaatbuis en in een drukval over de uitlaatbuis.

De drukvalcoëfficiënt ζ_e voor de inlaat wordt als volgt berekend (lit. 10):

$$\zeta_e = \frac{r_i}{r_a} \cdot \left(\frac{u_i}{v_i} \right)^2 \left[\frac{1}{(1 - u_i h \lambda / v_i r_i)^2} - 1 \right], \text{ waarin } \lambda = 0,013, h = 14,5 \cdot 0,15 = 2,18 \text{ m.}$$

Hieruit volgt $\zeta_e = 3,26$.

De drukvalcoëfficiënt voor de uitlaat volgt uit lit. 10.

Voor $u_i / v_i = 2,24$ is $\zeta_i = 12$.

De drukval per cycloon wordt dus:

$$P = (\zeta_i + \zeta_e)^{\frac{1}{2}} \rho_g v_i^2 = 486 \text{ N/m}^2 = 0,005 \text{ atm.}$$

De totale drukval over de drie cyclonen is dus 0,015 atm

De afmetingen van de cyclonen volgen de al eerder genoemde standaardafmetingen.

$r_i = 0,15 \text{ m}$, $r_a = 0,45 \text{ m}$, $b = 0,27 \cdot 0,45 = 0,12 \text{ m}$, $h = h_1 + h_2 = 14,5 \cdot 0,15 = 2,18 \text{ m}$,

$h_1 = 0,725 \text{ m}$, $h_2 = 1,455 \text{ m}$, en $r_u = 3/2 \cdot r_i = 0,225 \text{ m}$.

Symbolenlijst behorende bij de berekening van de cycloon

b	kleinste diameter van de inlaat	m
d_{50}	gemiddelde deeltjesdiameter	10^{-6} m
d_s^x	grenskorrel diameter	10^{-6} m
F_e	oppervlak van de inlaatbuis	m^2
F_i	oppervlak van de uitlaatbuis	m^2
Fr	Froudegetal	
h	totale hoogte van de cycloon	m
h_1	afstand onderkant uitlaat tot bovenkant cycloon	m
h_2	afstand onderkant cycloon tot onderkant uitlaat	m
Q	volumestroom	m^3/s
r_a	straal van het cylidervormige deel	m
r_i	straal uitlaatbuis	m
r_e	straal kleinste doorsnede uitlaat	m
u_i	tangentiële snelheid in de uitlaat	m/s
v_i	gassnelheid in de uitlaatbuis	m/s
v_r	radiale gassnelheid	m/s
α	inlaatcoëfficiënt	
ϵ	porositeit van het stof in het gas	
γ_1	dichtheid van het gas	kg/m^3
γ_s	dichtheid van de vaste stof	kg/m^3
ξ_g	drukvalcoëfficiënt	
ξ_e	drukvalcoëfficiënt voor de inlaat	
ξ_i	drukvalcoëfficiënt voor de uitlaat	
μ	stofbelading van het gas	kg/m^3
μ_1	totale afvangst	kg
μ_g	grensbelasting van het gas in de scheidingsruimte	kg/m^3
λ_1	wrijvingscoëfficiënt t.g.v. gas	
λ_s	wrijvingscoëfficiënt t.g.v. stof	
η	afvangstgetal	
η_v	viscositeit	poise

Warmtewisselaar

De warmtewisselaar dient om de aan de reactor toegevoerde lucht op de juiste temperatuur te brengen. Als verwarmingsmiddel wordt het gas, dat uit de reactor komt gebruikt. Aangezien dit gas nog stof kan bevatten is het beste om dit gas om de pijpen te leiden.

De temperatuur van de inkomende lucht is de temperatuur waarmee de lucht de compressor verlaat.

Voor isentropische compressie geldt:

$$t_2/t_1 = (P_2/P_1)^{k-1/k}$$
 Voor lucht is $k=1,4$, dus $k-1/k=0,286$.

De totale drukval over het proces wordt op 0,3 atm gesteld.

Hieruit volgt $t_2=43^\circ$, als $t_1=20^\circ$.

De gewenste temperatuur van de ingaande lucht is 372° .

Voor de opwarming is nodig:

$$\phi_w = \phi_{m_1} c_{p_1} (t_3 - t_2), \phi_{m_1} = 1 \text{ kg/s en } c_{p_1} = 253 \text{ cal/kg}^\circ\text{C}$$

$$\text{Dus } \phi_w = 352,6 \text{ kW.}$$

Deze warmte wordt geleverd door het gas uit de reactor. Het wordt hierbij afgekoeld tot temperatuur T_2 , terwijl de ingangstemperatuur op T_1 gesteld wordt.

$$\phi_w = \phi_{m_2} c_{p_2} (T_2 - T_1), \phi_{m_2} = 1,24 \text{ kg/s en } c_{p_2} = 268 \text{ cal/kg}^\circ\text{C}$$

De uitgangstemperatuur wordt dientengevolge 146° .

Daar de temperatuur van het verwarmende gas bij de uitlaat lager is, dan de uitgangstemperatuur van de op te warmen lucht, is het onmogelijk meerdere passes voor de lucht te gebruiken, omdat dan op een gegeven ogenblik de lucht afgekoeld wordt in plaats van ongewarmd.

We zijn **dus** aangewezen op één tube-pass. Voor de berekening van het benodigde warmteuitwisselende oppervlak wordt de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt U op $25 \text{ W/m}^2\text{C}$ gesteld. Er geldt dan het volgende verband:

$$\phi_w = UAT_{\log}, \text{ waarin } T_{\log} = \frac{(T_2 - t_2) - (T_1 - t_3)}{\ln \frac{T_2 - t_2}{T_1 - t_3}} = 57^\circ.$$

Hieruit volgt voor het oppervlak $A=246 \text{ m}^2$.

We kiezen voor de warmtewisselaar pijpen met een binnendiameter van 10 mm, een dikte van 1,5 mm en een lengte van 6m.

Het warmtewisselende oppervlak per pijp wordt dan $3,14 \cdot 13 \cdot 10^{-3} \cdot 6 = 0,245 \text{ m}^2$.

Er zijn dus nodig $246/0,245=1000$ pijpen.

De inwendige doorsnede per pijp is $3,14/4 \cdot 10^{-4} = 0,786 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

De totale doorsnede is $0,0786 \text{ m}^2$.

Er moet door de pijpen een doorzet van $1 \text{ kg/s} = 0,97 \text{ m}^3$.

De snelheid in de pijpen wordt $v_i = 0,97/0,0786 = 12,3 \text{ m/s}$.

De partiële warmteoverdracht kan berekend worden volgens:

$$Nu = Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \cdot 0,023 \quad (\text{lit.12})$$

Substitutie van de gevonden waarden levert op:

$$Re = \frac{\rho_1 v_i d_i}{\mu_1} = \frac{0,785 \cdot 12,3 \cdot 10^{-2}}{0,0201 \cdot 0,001} = 4804 \rightarrow Re^{0,8} = 975$$

$$Pr = \frac{c_{p1} \mu_1}{\lambda_1} = \frac{0,253 \cdot 4,19 \cdot 10^3 \cdot 0,0201 \cdot 10^{-3}}{0,0374} = 0,57 \rightarrow Pr^{0,4} = 0,799$$

$$Nu = \frac{\alpha_i d_i}{\lambda_1} = 0,023 \cdot 975 \cdot 0,799 = 17,9, \text{ of } \alpha_i = 17,9 \cdot 0,0374 / 10^{-2} = 67 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

De partiële warmteoverdrachtscoëfficiënt buiten de pijpen α_u kan bepaald worden uit de volgende betrekking:

$$Nu = 0,33 Re^{0,6} \cdot Pr^{0,33} \quad (\text{lit.12})$$

Om Re te kunnen berekenen moet eerst de hydraulische diameter D_h berekend worden. D_h is gedefinieerd als $4A_i/O_n$, waarin A_i het ingesloten oppervlak is en O_n de natte omtrek.

Worden de pijpen in de warmtewisselaar in een versprongen driehoeksofstelling aangebracht dan is de hydraulische diameter:

$$D_h = \frac{4(\frac{1}{2}t \cdot 0,86t - \frac{1}{2} \cdot 3,14 \cdot \frac{d_u^2}{4})}{\frac{1}{2} \cdot 3,14 \cdot 13}$$

$t = \text{steek} = 1,4 d_u = 18,2 \text{ mm}$. Hieruit volgt $D_h = 15,3 \text{ mm}$.

Voor de verdere berekening moeten we de gassnelheid om de pijpen weten.

Deze kan bepaald worden uit de gasdoorzet en het doorstroomde oppervlak.

Er zijn 1000 pijpen nodig. Bij een versprongen driehoeksofstelling liggen dan op de grootste afstand 37 pijpen naast elkaar (lit.11).

Het doorstroomde oppervlak S kan dan berekend worden door de opening tussen de pijpen te vermenigvuldigen met de afstand tussen de schotten. Stel deze schotafstand is 1 m, dan geldt:

$$S = (36(t - d_u) + d_u) 10^{-3} \cdot 1 = (36(18,2 - 13) + 13) 10^{-3} = 0,200 \text{ m}^2$$

De snelheid om de pijpen v_u is dan $Q/S = 2,07/0,2 = 10,3 \text{ m/s}$.

Alle gegevens zijn nu bekend om α_u te berekenen.

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu_g} = \frac{0,7082 \cdot 10,2 \cdot 15,3 \cdot 10^{-3}}{0,0219 \cdot 10^{-2}} = 5100 \rightarrow Re^{0,6} = 182$$

$$Pr = \frac{c_p \rho v}{\lambda_g} = \frac{0,286 \cdot 4,19 \cdot 10^3 \cdot 0,0219 \cdot 10^{-3}}{0,0405} = 0,607 \rightarrow Pr^{0,33} = 0,8466$$

$$\alpha_u = \frac{0,0405 \cdot 52}{15,3 \cdot 10^{-3}} = 138 \text{ W/m}^2\text{C}.$$

De totale warmteoverdrachtscoëfficiënt U kan bepaald worden uit $U=1/R$,

waarin $R=1/\alpha_i \cdot r_u/r_i + 1/\alpha_u = 0,0267$.

$$U=1/0,0267=37,4 \text{ W/m}^2\text{C}.$$

Er blijkt dus met de aangenomen waarde van $25 \text{ W/m}^2\text{C}$ een verschil van ongeveer 50% te bestaan. Dit verschil is te groot en dus berekenen we de warmtewisselaar nogmaals met de waarde $37,4 \text{ W/m}^2\text{C}$ voor U.

Dan volgt $A=165 \text{ m}^2$.

Het aantal benodigde pijpen is $165/0,245=675$.

De totale doorsnede is $675 \cdot 0,786 \cdot 10^{-4} = 5,22 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

De snelheid in de pijpen $v_i = 0,97/5,22 \cdot 10^{-2} = 18,6 \text{ m/s}$.

De partiële warmteoverdrachtscoëfficiënt in de pijpen volgt weer uit:

$Nu=0,023Re^{0,8}Pr^{0,4}$, waarin $Re=7250$, $Pr=0,57$.

Hieruit volgt $Nu=0,023 \cdot 1220 \cdot 0,799=22,4$.

Dus $\alpha_i = 22,4 \cdot 0,0374/10^{-2} = 83,7 \text{ W/m}^2\text{C}$.

Het aantal pijpen op de grootste afstand bedraagt 29 (lit.11).

Stel de baffle-afstand gelijk aan 1 m.

$$S=(28(18,2-13)+13) \cdot 10^{-3} = 0,161 \text{ m}^2.$$

$$v_u = 2,07/0,161 = 12,8 \text{ m/s}.$$

α_u volgt weer uit $Nu=0,33Re^{0,6}Pr^{0,33}$, waarin $Re=6320$ en $Pr=0,607$.

Nu wordt: $0,33 \cdot 0,8466 \cdot 190=53$, hieruit volgt $\alpha_u = 140 \text{ W/m}^2\text{C}$.

De totale warmteweerstand $R=1/83,7 \cdot 1,3 + 1/140=0,0227$.

$$U=1/0,0227=44,0 \text{ W/m}^2\text{C}.$$

Het verschil met de beginnaam van U is ongeveer 18%.

Wordt de warmtewisselaar berekend met $U=44,0$ dan blijkt de nieuw berekende waarde $48,8 \text{ W/m}^2\text{C}$ te zijn.

We mogen dus aanemen dat de beschouwde warmtewisselaar een totale warmteoverdrachtcoëfficiënt heeft van $44,0 \text{ W/m}^2\text{C}$.

De gegevens voor deze warmtewisselaar met 1 tubepass zijn:
warteuitwisselende oppervlak $A=140 \text{ m}^2$.

aantal pijpen :570

aantal pijpen op de grootste doorsnede:27

snelheid in de pijpen: $v_i=21,6 \text{ m/s}$

w.o.coëfficiënt in de pijpen: $\alpha_i=94,8 \text{ W/m}^2\text{°C}$

binnendiameter van de pijpen: $d_i=10 \text{ mm}$

dikte van de pijpen: 1,5 mm

lengte van de pijpen: 6 m

afstand van de baffles: 1 m

w.o.coëfficiënt om de pijpen: $\alpha_u=147,0 \text{ W/m}^2\text{°C}$

snelheid om de pijpen: $v_u=14 \text{ m/s}$

diameter van de ommanteling:0,52 m.

Berekening van de drukval over de warmtewisselaar.

Het drukverlies in de pijpen $\Delta P_i=4f.L/d_i \cdot \frac{1}{2} \rho_l v_i^2$, waarin f de frictiefactor is, welke volgt uit Re (lit.17).

$Re=8400$, hieruit volgt $4f=0,032$, dus $\Delta P_i=3500N/m^2=0,035 \text{ atm}$.

Het drukverlies over een keerschot is volgens Donohue (lit.12) gelijk aan:

$$\Delta P_k=1,02 \cdot \rho v^2 \text{ voor een keerschotopening van } 30\%.$$

Het oppervlak van de dwarsdoorsnede van de ommanteling is $\frac{1}{4} \cdot 3,14 \cdot 0,52^2=0,212 \text{ m}^2$.
30% hiervan is $0,0636 \text{ m}^2$.

Stel dat door deze opening 20 pijpen lopen, waarvan het oppervlak $0,0016 \text{ m}^2$ is.

Het doorstroombare oppervlak is dan $0,0636-0,0016=0,0620 \text{ m}^2$.

De snelheid van het gas door deze opening bedraagt :

$$v_k=\frac{1,24/0,7082}{0,0620}=29,3 \text{ m/s. Dus } \Delta P_k=578 \text{ N/m}^2.$$

Wanneer de keerschotten 1 m van elkaar staan gaan er op een lengte van 6 m

5 stuks. De totale drukval over de keerschotten is $5 \cdot 78=2890 \text{ N/m}^2=0,03 \text{ atm}$.

De drukval van het verwarmende gas.

Hiervoor geldt volgens lit.12:

$$P_p=9,7 \cdot f \cdot N_r \cdot \rho_g \cdot v_u^2, \text{ waarin } f=\frac{0,75}{\left(\frac{t-d_u}{d_u}\right)^{0,2} \cdot Re^{0,2}}=\frac{0,75}{\left(\frac{18,2-13}{13}\right)^{0,2} \cdot 6950^{0,2}}=0,153.$$

N_r =werkelijk aantal in dwarsstroom te passeren pijpenrijen.

$$N_r=\frac{(1-h/D)(D_1-d_u)}{t} \cdot N_b, \text{ waarin :}$$

h =hoogte keerschotopening =0,285 m

D = binnendiameter ommanteling=0,52 m

D_1 =diameter omhullende cirkel over de buitenste pijpenrij= $(26 \cdot t+d_u)10=0,49 \text{ m}$.

d_u = buitendiameter pijp = $13 \cdot 10^{-3}$ m

t = steek = $18,2 \cdot 10^{-3}$ m

N_b = aantal keren dat de pijpenbundel doorstroomd wordt = aantal baffles + 1 = 6.

Vullen we bovenstaande gegevens in in de formule voor N_p dan volgt $N_p = 70,1$.

Dus $\Delta P_p = 9,7 \cdot 0,153 \cdot 70,1 \cdot 0,7082 \cdot 14^2 = 14400 \text{ N/m}^2 = 0,14 \text{ atm}$.

De totale drukval over het proces.

drukval over pijpen van warmtewisselaar:	$\Delta P_i = 0,035$	atm
drukval over reactor:	$\Delta P_r = 0,2$,,
drukval over zeefplaat:	$\Delta P_s = 0,034$,,
drukval over de keerschotten:	$\Delta P_k = 0,03$,,
drukval om pijpen van warmtewisselaar:	$\Delta P_d = 0,14$,,
drukval over de cycloon:	$\Delta P_c = 0,015$,,
	<u> </u> +	

Totale drukval: 0,464 atm.

Er moet over het gehele proces een drukval overwonnen worden van 0,5 atm.

Dat betekent, dat de compressor die voor de warmtewisselaar ongesteld staat, een hogere druk moet leveren dan bij de berekening van de warmtewisselaar rekening gehouden is. De uit de compressor komende lucht zal daarom een hogere temperatuur hebben dan 43° , waarmee bij de warmtewisselaar gerekend is.

De temperatuur van de lucht na het verlaten van de compressor volgt uit:

$$t_2/t_1 = (P_2/P_1)^{k-1/k} \text{ of } t_2 = 20 \cdot (1,5/1)^{0,286} = 63^\circ \text{C.}$$

Aangezien de drukval niet erg groot is, maar de hoeveelheid lucht die verwerkt moet worden tamelijk groot, kan er uitstekend gebruik gemaakt worden van een Root's blower.

Het benodigde vermogen wordt bij isotrope compressie gegeven door:

$$P_{is} = \phi_{ml} c_{pl} \Delta T.$$

Het toe te voeren asvermogen is: $P_{as} = P_{is} / \eta_{tot}$, waarin:

$$\eta_{tot} = \eta_{hydr} \cdot \eta_{mech} \cdot \eta_{vol}$$

η_{hydr} = het hydraulische rendement

η_{mech} = het mechanische rendement

η_{vol} = het volumetrische rendement

Voor het geval $T = 23^\circ$ is $P_{is} = 1.255 \cdot 4,19 \cdot 23 = 24,5 \text{ kW}$.

Dus $P_{as} = 24,5 / 0,7 = 35 \text{ kW}$ bij een aanname van $\eta_{tot} = 0,7$.

Symbolenlijst behorende bij de berekening van de wärtewisselaar

A	wärtewisselend oppervlak	m^2
c_{p1}	soortelijke wärte lucht	$J/kg^{\circ}C$
c_{p2}	soortelijke wärte reactorgas	" "
d_i	inwendige diameter pijpen	m
d_u	uitwendige diameter pijpen	m
D	diameter ommanteling	m
D_h	hydraulische diameter	m
k	compressibiliteitsfactor	
l	lengte van de pijpen	m
p_1	druk voor de compressor	atm
p_2	druk na de compressor	atm
Nu	getal van Nusselt	
Pr	getal van Prandtl	
Q	volumestroom	m^3/s
R	wärte weerstand	$^{\circ}Cm^2/W$
Re	getal van Reynolds	
S	doorstroomd oppervlak om de pijpen	m^2
t	steek	m
t_1	temperatuur van de lucht voor de compressor	$^{\circ}C$
t_2	" " " " na de compressor	$^{\circ}C$
t_3	temperatuur van de lucht die de w.w. verlaat	$^{\circ}C$
T_1	temperatuur van het reactorgas voor de w.w.	$^{\circ}C$
T_2	" " " " na de w.w.	$^{\circ}C$
U	totale wärteoverdrachtscoëfficiënt	$W/m^2^{\circ}C$
v_i	gassnelheid in de pijpen	m/s
v_u	gassnelheid om de pijpen	m/s
α_i	wärteoverdrachtscoëfficiënt in de pijpen	$W/m^2^{\circ}C$
α_u	wärteoverdrachtscoëfficiënt om de pijpen	$W/m^2^{\circ}C$
ϕ_{m1}	massastroom lucht	m^3/s
ϕ_w	wärtestroom	W
μ_g	viscositeit reactorgas	poise
μ_l	viscositeit lucht	poise
λ_g	wärtegeleidingscoëfficiënt reactorgas	$W/m^{\circ}C$
λ_l	wärtegeleidingscoëfficiënt lucht	$W/m^{\circ}C$
ρ_g	dichtheid reactorgas	kg/m^3
ρ_l	dichtheid lucht	kg/m^3

De onstartoven

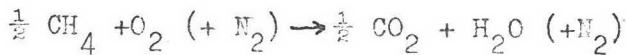
De lucht uit de compressor heeft een temperatuur van 63° , zoals uit de berekening van de drukval bleek.

Er wordt een temperatuur van het uitkomende gas verlangd van 450° .

Deze temperatuur is hoog genoeg om het fluïde bed op de gewenste temperatuur van 400° te brengen, daar de warmtevereffening in het bed erg goed is.

Om voor een goede fluïdisatie te zorgen wordt het volumedebiet van de lucht op 1 kg/s gehouden.

Stel de temperatuur van het rookgas op 1100° en het massadebiet hiervan op 1 kg/s , welke bestaat uit $0,145 \text{ kg/s CO}_2$, $0,120 \text{ kg/s H}_2\text{O}$ en $0,735 \text{ kg/s N}_2$. Dit volgt uit de reactievergelijking voor de verbranding van aardgas in lucht.



De hoeveelheid warmte, die nodig is om de lucht van 63° op 450° te brengen, is:

$$\dot{\phi}_{w_4} = \dot{\phi}_{m_l} c_{pl} (T_2 - T_1) = 1.1060 \cdot (450 - 63) = 410 \text{ kW.}$$

Deze warmte wordt verkregen uit het rookgas.

Het rookgas wordt om de pijpen van de oven geleid in verband met de vervuiling, terwijl de lucht door de pijpen wordt geleid.

De warmtestroom van het rookgas is:

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_{w_2} &= c_{p_{N_2}} \cdot \dot{\phi}_{m_{N_2}} (t_{in} - t_{uit}) + c_{p_{H_2O}} \cdot \dot{\phi}_{m_{H_2O}} (t_{in} - t_{uit}) + c_{p_{CO_2}} \cdot \dot{\phi}_{m_{CO_2}} (t_{in} - t_{uit}) = \\ &= 1280 \cdot 10^3 - 1120 \cdot t_{uit} \quad \text{W.} \end{aligned}$$

Er geldt $\dot{\phi}_{w_1} = \dot{\phi}_{w_2}$, dus is t_{uit} te berekenen:

$$1280 \cdot 10^3 - 1120 \cdot t_{uit} = 410 \cdot 10^3 \rightarrow t_{uit} = 777^{\circ}.$$

Aangezien de uitgangstemperatuur van de lucht nu lager ligt dan de uitgangstemperatuur van het rookgas is het mogelijk de pijpen in meerdere passes te leggen. We nemen pijpen met een inwendige diameter van 25 mm , een dikte van $2,5 \text{ mm}$ en een lengte van 1 m .

Veronderstel 2 passes en een versprongen driehoeksopstelling^k.

Stel de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt $U = 20 \text{ W/m}^2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Het totale warmteoverdragende oppervlak volgt dan uit:

$$\dot{\phi}_{w_1} = UA\Delta T \rightarrow A = 54 \text{ m}^2$$

Het uitwendige oppervlak van één pijp is $3,14 \cdot 30 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 94,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

Er zijn dus nodig 574 pijpen, dit is per pass 287 stuks.

De inwendige doorsnede per pijp is: $\frac{1}{2} \cdot 3,14 \cdot 25^2 \cdot 10^{-6} = 49,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$.

De snelheid in de pijpen is bij een doorzet van $0,97 \text{ m}^3/\text{s}$:

$$v_i = \frac{0,97}{287 \cdot 49,2 \cdot 10^{-5}} = 6,9 \text{ m/s.}$$

Bij een versproongen driehoeksonstelling liggen er op de grootste afstand 27 pijpen. De diameter van de omhullende cylinder wordt dan:

$$D_u = 26t + d_u, \text{ waarin } t = 1,4d_u = 42 \text{ mm, dus } D_u = 1,12 \text{ m.}$$

We kunnen nu weer de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt gaan berekenen.

Binnen de pijpen geldt $Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$.

$$Re = \frac{0,785 \cdot 6,9 \cdot 25 \cdot 10^{-3}}{0,0201 \cdot 10^{-3}} = 6450 \rightarrow Re^{0,8} = 1120$$

$$Pr = \frac{0,255 \cdot 10^3 \cdot 4,19 \cdot 0,0201 \cdot 10^{-3}}{0,0374} = 0,57 \rightarrow Pr^{0,4} = 0,799$$

$$Nu = 0,023 \cdot 1120 \cdot 0,799 = 20,5 = \frac{\alpha_i d_i}{1}$$

Hieruit volgt voor α_i de waarde van $30,5 \text{ W/m}^2\text{°C}$

Buiten de pijpen geldt: $Nu = 0,33 Re^{0,6} Pr^{0,33}$.

De hydraulische diameter is:

$$D_h = \frac{4(\frac{1}{2}t \cdot 0,86t - \frac{1}{2}3,14d_u^2)}{\frac{1}{2} \cdot 3,14d_u} = 34,5 \text{ mm.}$$

Het doorstroome oppervlak is:

$$S = 26(42 - 30) \cdot 10^{-3} = 0,312 \text{ m}^2$$

De doorzet is $1 \text{ kg/s} = 3,25 \text{ m}^3/\text{s}$, dus $v_u = 3,25/0,312 = 10,4 \text{ m/s}$.

$$Re = \frac{0,308 \cdot 10,4 \cdot 34,5 \cdot 10^{-3}}{0,0428 \cdot 10^{-3}} = 2580 \rightarrow Re^{0,6} = 112$$

$$Pr = \frac{1140 \cdot 0,0428 \cdot 10^{-3}}{0,0564} = 0,87 \rightarrow Pr^{0,33} = 0,95$$

$$Nu = 0,33 \cdot 112 \cdot 0,95 = 35,1, \text{ dus } \alpha_u = 0,0564 \cdot 35,1 / 34,5 \cdot 10^{-3} = 57,5 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

De totale warmteweerstand is:

$$R = \frac{1}{\alpha_i} \cdot r_u / r_i + 1/\alpha_u = 0,0568$$

De totale warmteoverdrachtscoëfficiënt $U = 1/0,0586 = 17,6 \text{ W/m}^2\text{°C}$.

De benaming van $U = 20 \text{ W/m}^2\text{°C}$ is dus redelijk.

De benodigde hoeveelheid aardgas (CH_4) voor het verkrijgen van 1 kg/s rookgas van 1100° is te berekenen uit de verbrandingswarmte van het aardgas.

De benodigde hoeveelheid warmte om het rookgas op te warmen van

18 tot 1100° is: $\dot{Q}_w = 1.1140(1100-18) = 1233,4 \text{ kW}$.

De verbrandingswarmte van $\text{CH}_4 = -895 \text{ kJ/gmol}$

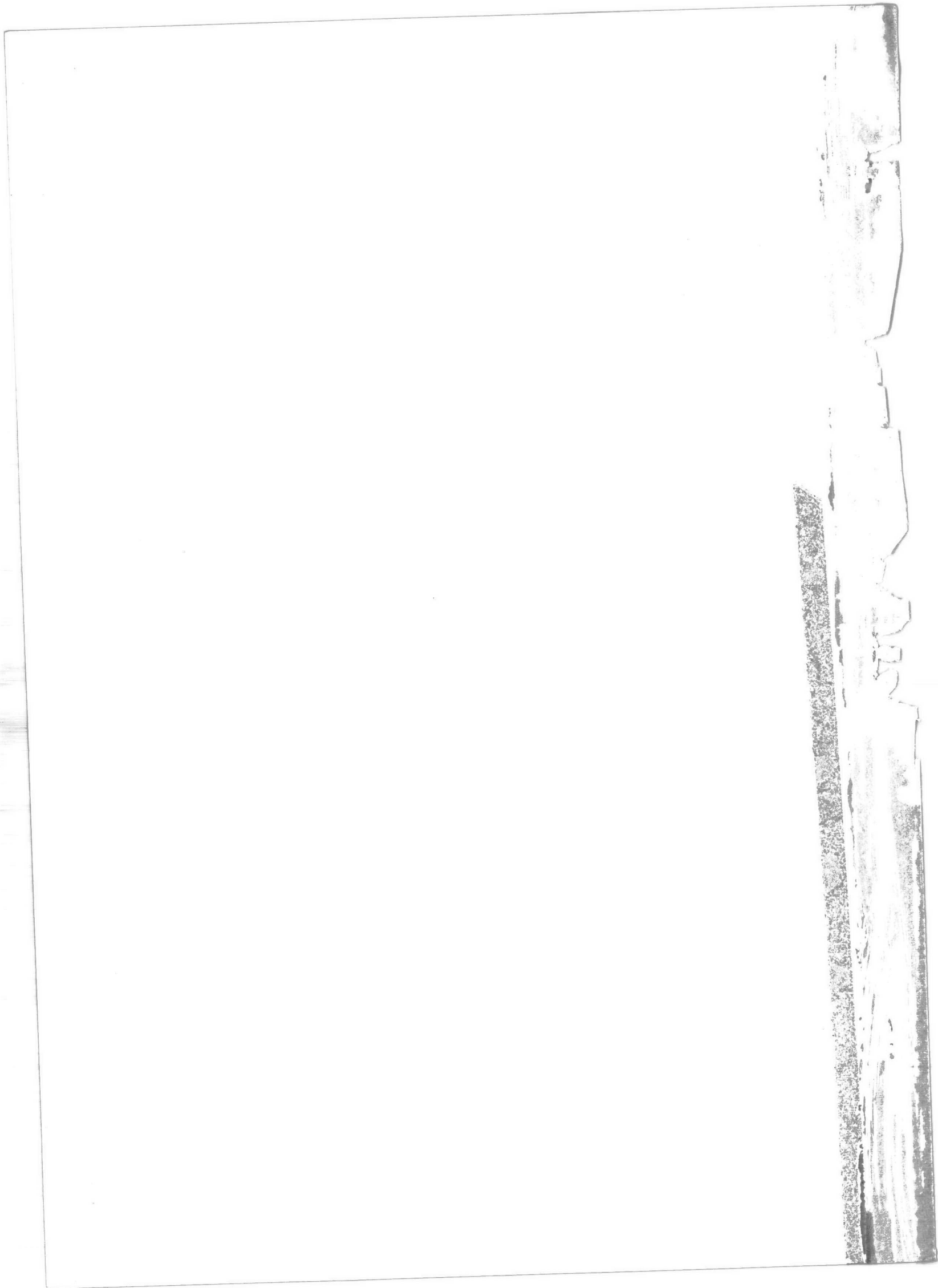
Er is dus nodig $1233,4/895 = 1,38 \text{ gmol CH}_4/\text{s} = 31 \text{ lCH}_4/\text{s}$.

Symbolenlijst behorende bij de berekening van de opstartoven

A	warmteuitwisselend oppervlak	m^2
c_{p1}	soortelijke warmte van lucht	$J/kg^{\circ}C$
c_{pr}	soortelijke warmte rookgas	„
d_i	inwendige diameter pijpen	m
d_u	uitwendige diameter pijpen	m
D_h	hydraulische diameter	m
D_u	diameter van de ommantling	m
Nu	getal van Nusselt	
Pr	getal van Prandtl	
R	warmte weerstand	$^{\circ}Cm^2/W$
Re	getal van Reynolds	
S	doorstroemd oppervlak om de pijpen	m^2
t	steek	m
t_{in}	inlaattemperatuur rookgas	$^{\circ}C$
t_{uit}	uitlaattemperatuur rookgas	$^{\circ}C$
T_1	inlaattemperatuur lucht	$^{\circ}C$
T_2	uitlaattemperatuur lucht	$^{\circ}C$
U	totale warmteoverdrachtscoëfficiënt	$W/m^2^{\circ}C$
v_i	snellheid in de pijpen	m/s
v_u	snellheid om de pijpen	m/s
α_i	warmteoverdrachtscoëfficiënt in de pijpen	$W/m^2^{\circ}C$
ϕ_m	massastroom	kg/s
$\phi_{m,l}$	massastroom lucht	kg/s
ϕ_w	warmtestroom	W
λ_l	warmtegeleidingscoëfficiënt lucht	$W/m^{\circ}C$
λ_r	warmtegeleidingscoëfficiënt rookgas	„
η_l	viscositeit lucht	poise
η_r	viscositeit rookgas	„
ρ_l	dichtheid lucht	kg/m^3
ρ_r	dichtheid rookgas	„

Literatuurlijst

1. Uhlmann, Encyclopaedie der Technische Chemie 3^e dr. 12 (1960), 204
2. J. Krustinsons, Z. Electrochem., 38 (1932), 780e.v.
3. A. Blazek e.a., Coll. of Czech. Chem. Comm., 25 (1960), 2419
4. E.M. Otto, J. Electrochem. Soc., 112, 4 (1966), 369
5. R.I. Razonk e.a., Egypt. J. Chem., I, 2 (1958), 226
6. C. Drucker en R. Hüttner, Z. Phys. Chem., 131 (1928), 237
7. C.B. Holtermann, Ann. Chim., 14 (1940), 194
8. H.E. Kissinger e.a., J. Am. Ceram. Soc., 39 (1956), 168
9. O. Levenspiel en D. Kunii, Fluidisation Engineering. J. Wiley and Sons Inc
New York (1968)
10. E. Muschelknautz, K. Brunner, Chem. Ing. Technik, 39 (1967), 531
11. K.E. Pawlow e.a., Beispiele und Übungsaufgaben zur Chemische Verfahrenstechnik
V.E.B. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1960
12. F.C.A.A. van Berkel, Bijlage dictaat chemische werktuigen
13. F.D. Rossini, Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties I
National Bureau of Standard Circular 500, Washington 1961
14. J.H. Perry, Chemical Engineering Handbook 4^e dr. Mc Graw-Hill Book Cy Inc
New York 1963
15. International Critical Tables of Numerical Values
Physics Chemistry and Technology deel X 1^e dr. McGraw-Hill Book Cy Inc
New York 1929
16. P.J. van den Berg en W.A. de Jong, Dictaat chemische reactorkunde 1967
17. W.J. Beek, Fysische transportverschijnselen I, blz. 32



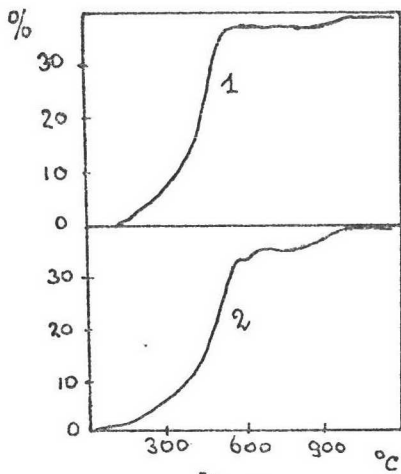


fig. 1

fig. 1 Ontledingscurven van $MnCO_3$ in gecontroleerde atmosferen. Monstergewicht 1,0 g

- 1. in stikstof
- 2. in zuurstof

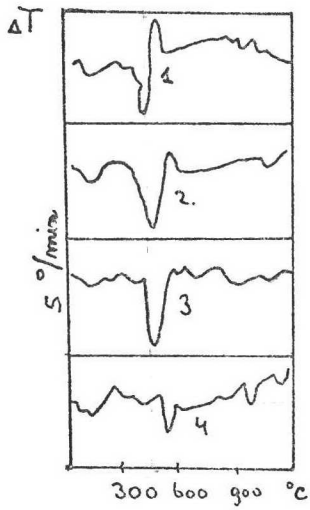


fig. 2

fig. 2 D.T.A. van $MnCO_3$

- 1. in lucht
- 2. in CO_2
- 3. in N_2
- 4. in O_2

fig. 3 D.T.A. in lucht

- 1. $MnCO_3$ uit $Mn(NO_3)_2$
- 2. dialosit
- 3. MnO_2
- 4. Mn_2O_3
- 5. Mn_3O_4
- 6. MnO

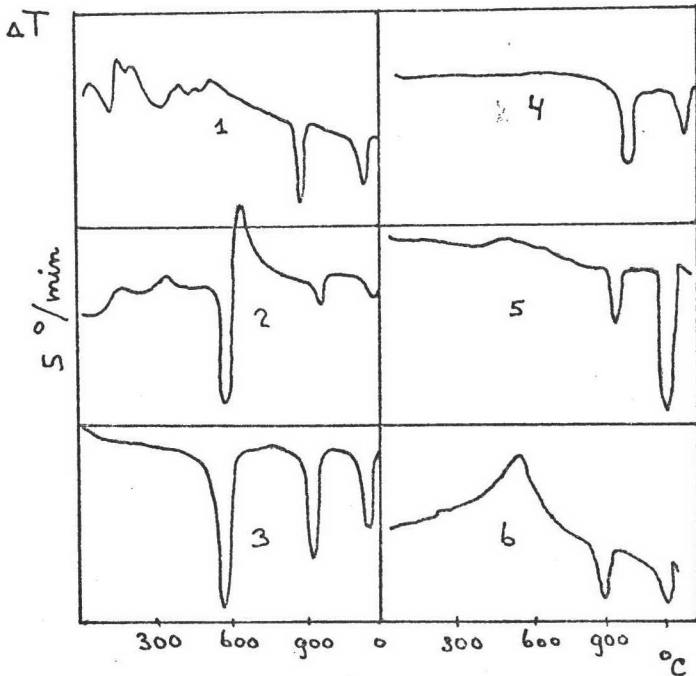
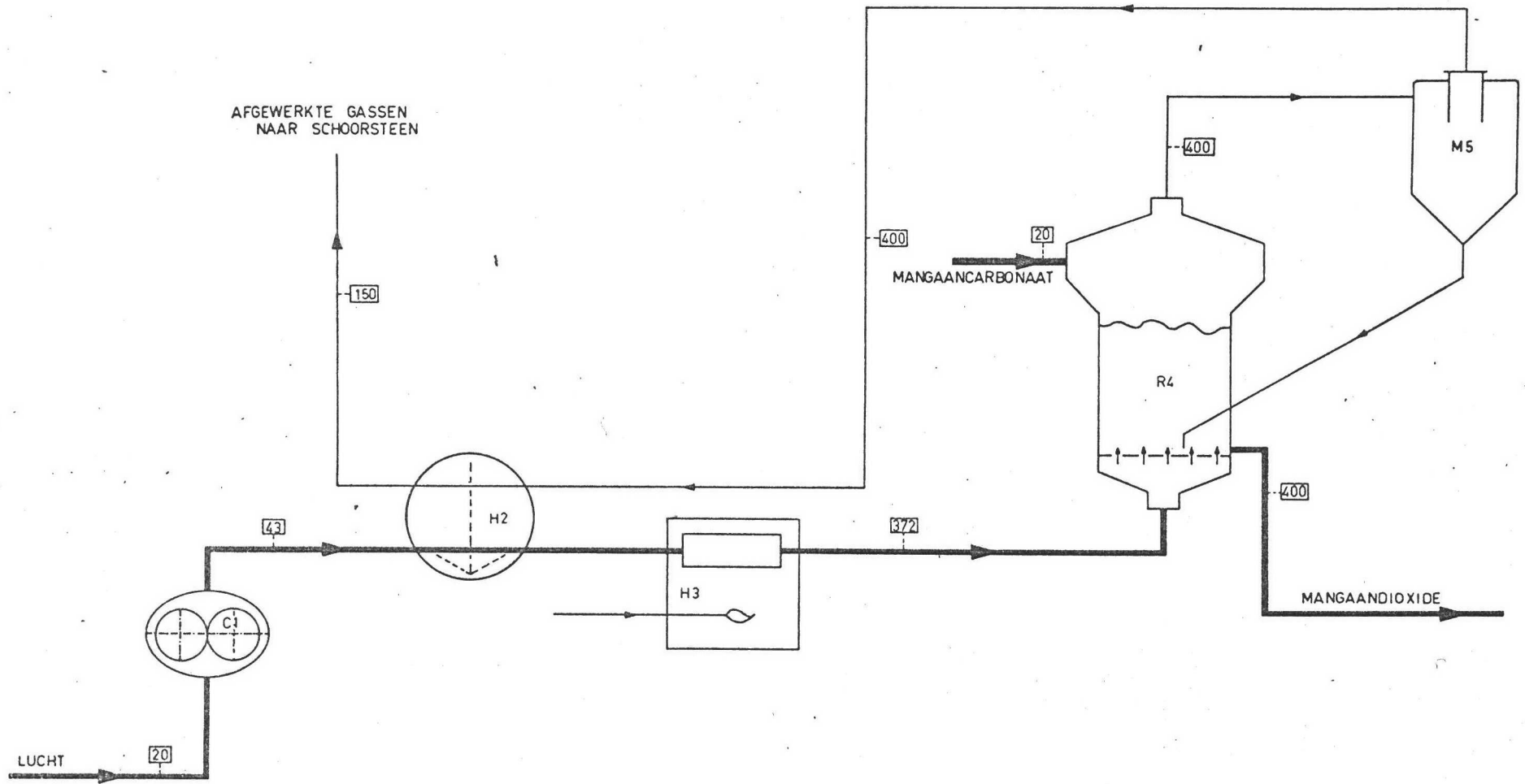


fig. 3

IN		VOORWAARTS UIT		RETOUR IN		UIT	
M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
A 1,0 0	2 1,2						
	2 4,6						
		A 1,0 0	4 5,9				
		tot. 1,0 0	tot. 4 5,9				
						B 1,2 4	2 0 2,6
		A 1,0 0	3 9 8,5				
		tot. 1,0 0	tot. 3 9 8,5			tot. 1,2 4	tot. 5 5 7,0
C 1,0 0	1 4,2						
	R 3 3 2,2						
		B 1,2 4	5 5 7,0				
		E 1,7 8	4 7 4,0				
		tot. 3,0 2	tot. 1 0 3 1,0			tot. 1,7 8	tot. 4 7 4,0
						C 0,0 2	5,7
						D 0,7 4	1 8 3,9
tot. 2,0 0	tot. 3 9 2,2					tot. 2,0 0	tot. 3 9 2,2
M in kg/sec		A = Lucht. B = Gas uit de reactor. C = Mangaancarbonaat.				D = Mangaanoxide. E = Mengsel van mangaanoxide en mangaan-carbonaat.	
Q in kW						Bereiding van mangaanoxide. H.C.Nieuwbeerta. januari 1970.	



ONDER ATMOSFERISCHE DRUK

C1 ROOT'S BLOWER	MANGAANDIOXIDE
H2 WARMTEWISSELAAR	D.VOS.
H3 FORNUIS	h.c.nieuwebeerta
R4 FLUID BEDREACTOR	januari '70
M5 CYCLOON	2274

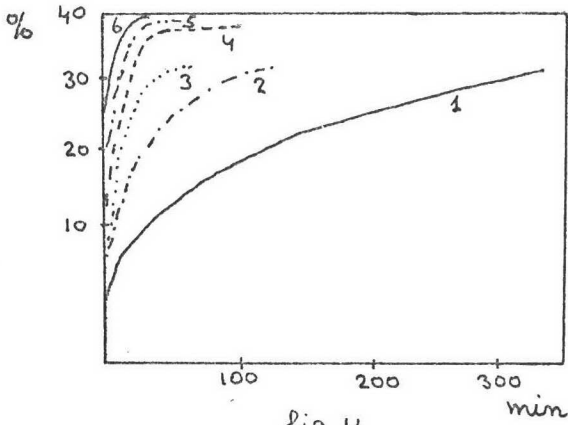


fig. 4

fig. 4 Ontledingscurven van $MnCO_3$ bij constante temperatuur.

Monstergewicht 1,0 g.

1. 310° 3. 370° 5. 550°

2. 340° 4. 450° 6. 630°

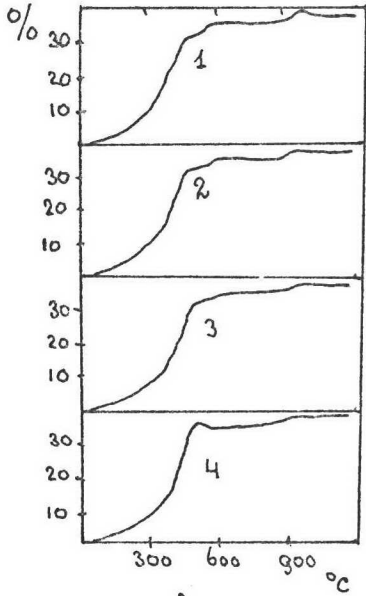


fig. 5

fig. 5 Invloed van het monstergewicht op het verloop van het gewichts-thermogram van $MnCO_3$

Verwarmingssnelheid $5^\circ/min.$

1. 0,1 g 2. 1,0 g 3. 2,0 g

4. 2,5 g

fig. 6 Stabiliteitsdiagrammen van mangaanoxiden.

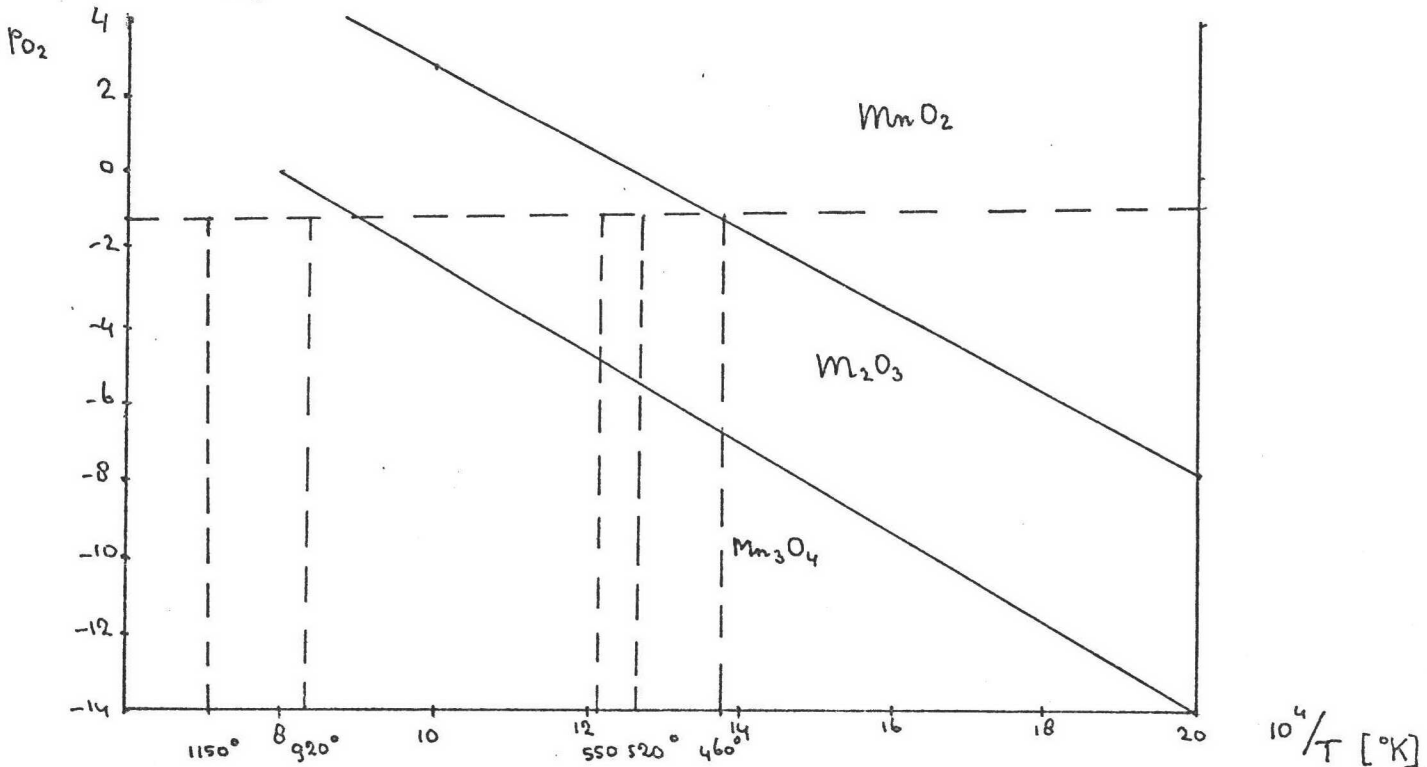


fig. 6.

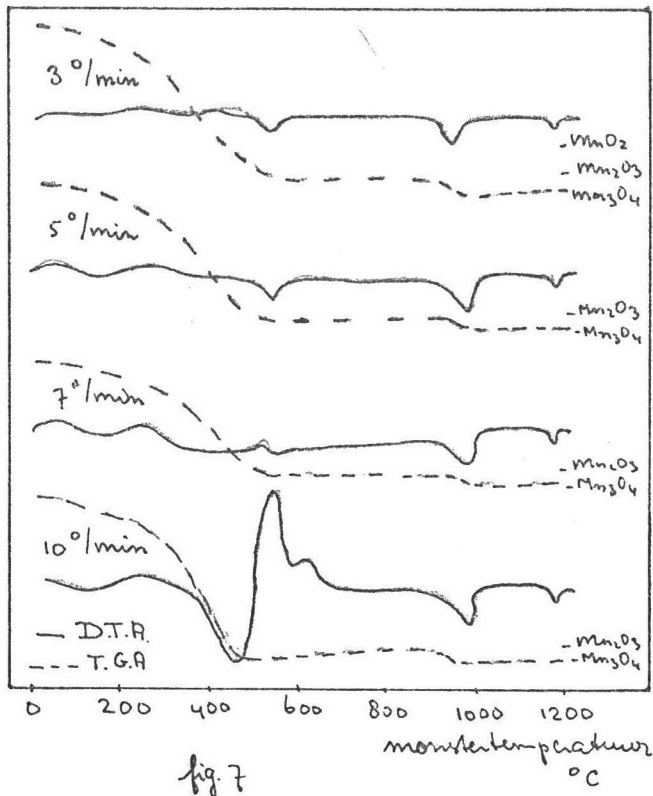


fig. 7

fig.7 Differentieel-thermische en thermogravimetrische analyse patronen van $MnCO_3$ bij verschillende verwarmingsnelheden.

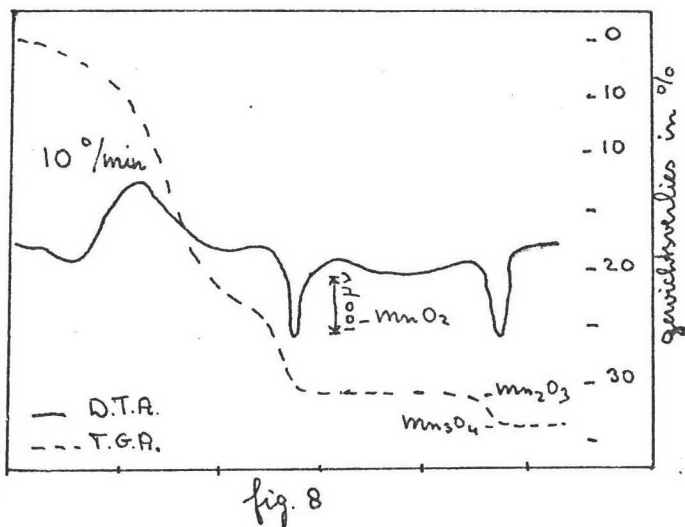


fig. 8

fig.8 D.T.A. en T.G.A. patronen van $MnCO_3$ in een poreuze smeltkroes.

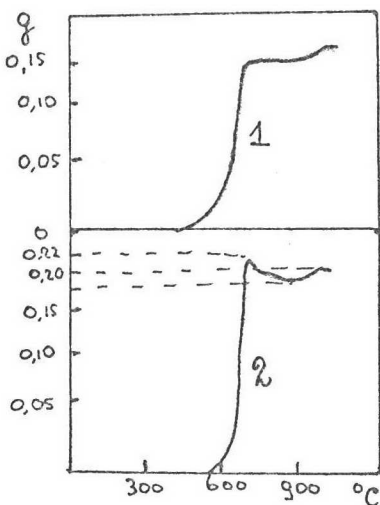


fig. 9 Gewichtsthermogram van Beiersdorfer dialogiet.

1. poedermonster, 0,48 g

2. stukvormig monster, 0,6 g.

fig. 9

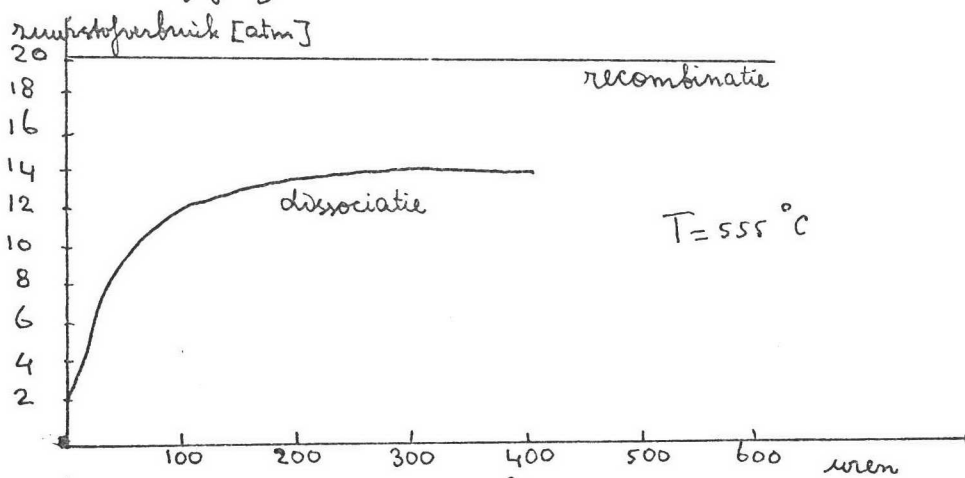


fig. 10

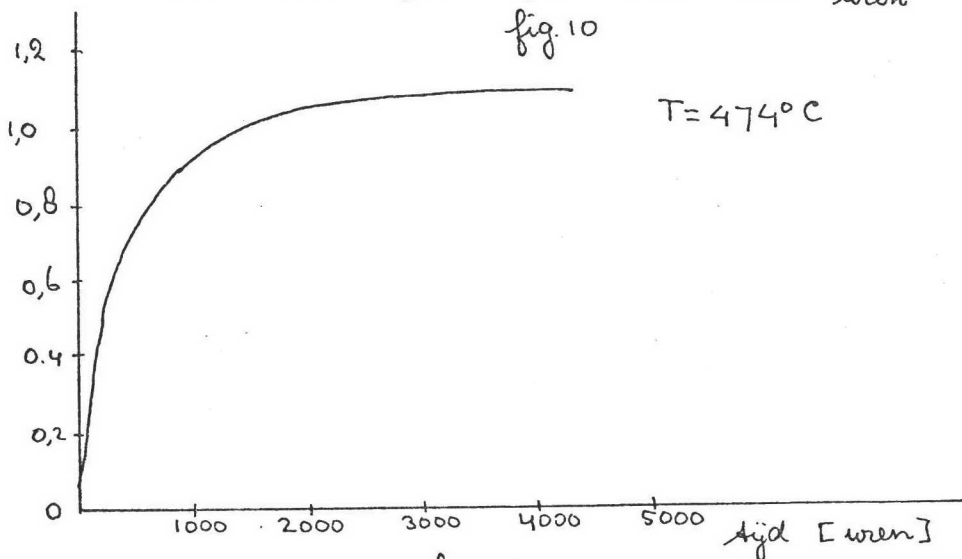


fig. 11

fig. 10 De dissociatie en recombinatiereactie van $4 \text{MnO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$

bij 555°C

fig. 11 Idem, bij 474°C

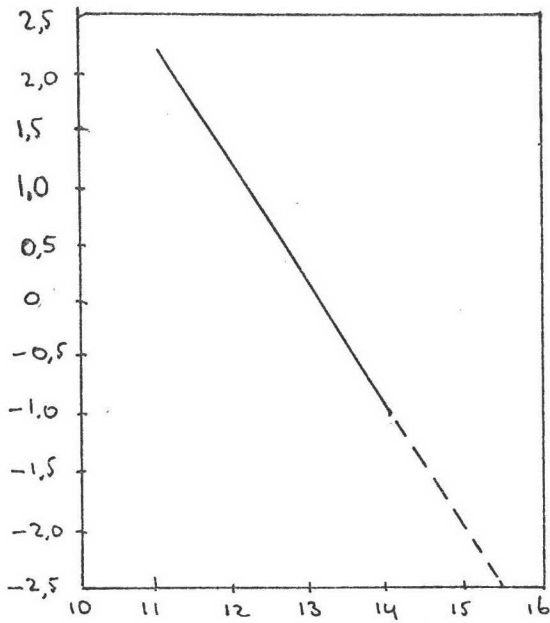


fig.12 De evenwichtsdruk als functie van de temperatuur van de reactie:
 $4 \text{ MnO}_2 \rightarrow 2 \text{ Mn}_2\text{O}_3 + \text{ O}_2$

fig. 12 $10^4/T$ [°K]

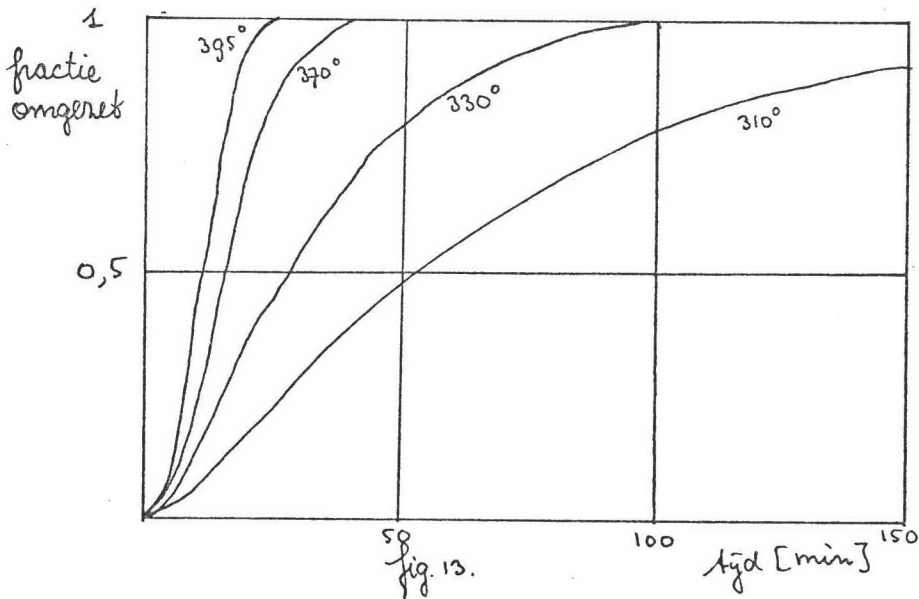


fig.13 De omgezette fractie als functie van de tijd van de thermische ontleding van mangaancarbonaat.

Biilage 2. Massa- en warmtebalans en flowsheet.

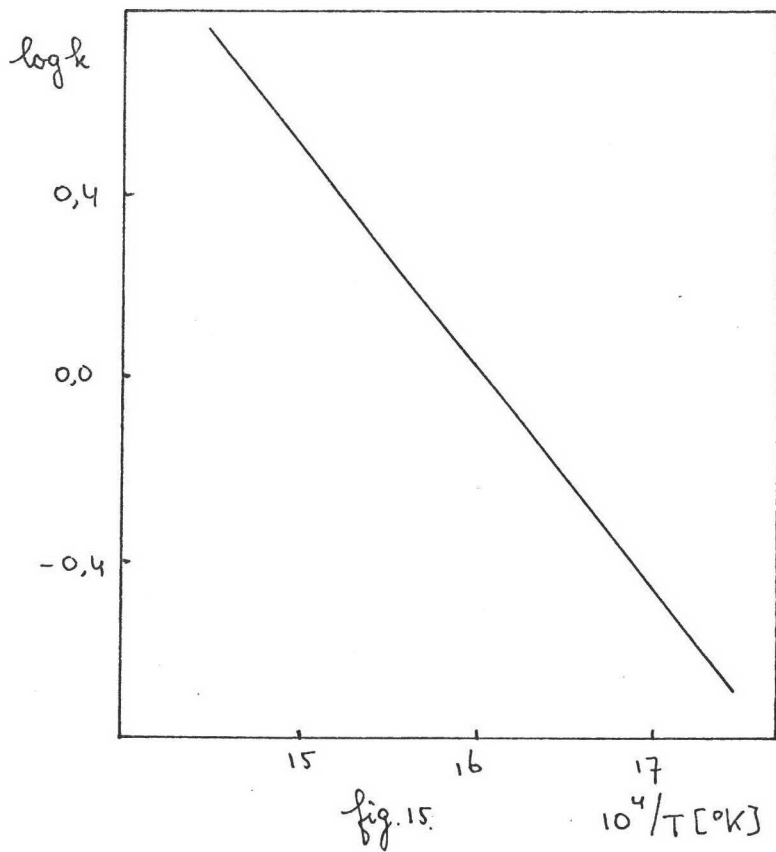
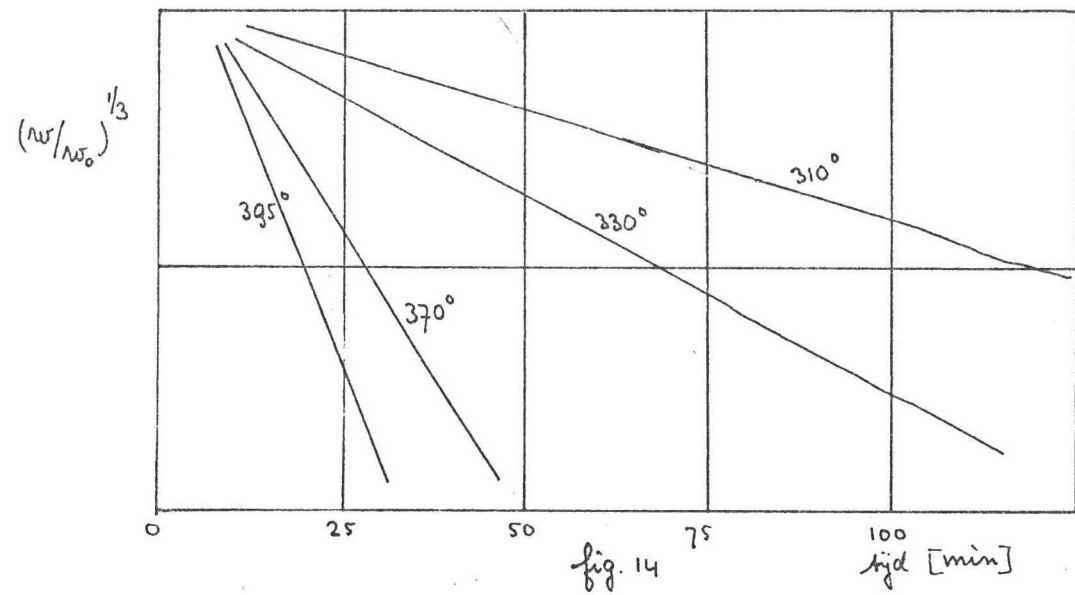


fig. 14 $(w/w_0)^{1/3}$ als functie van de tijd.
 fig. 15 $\log k$ als functie van de tijd.

