

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

A. J. van Wijngaarden

onderwerp:

Aluminiumoxide

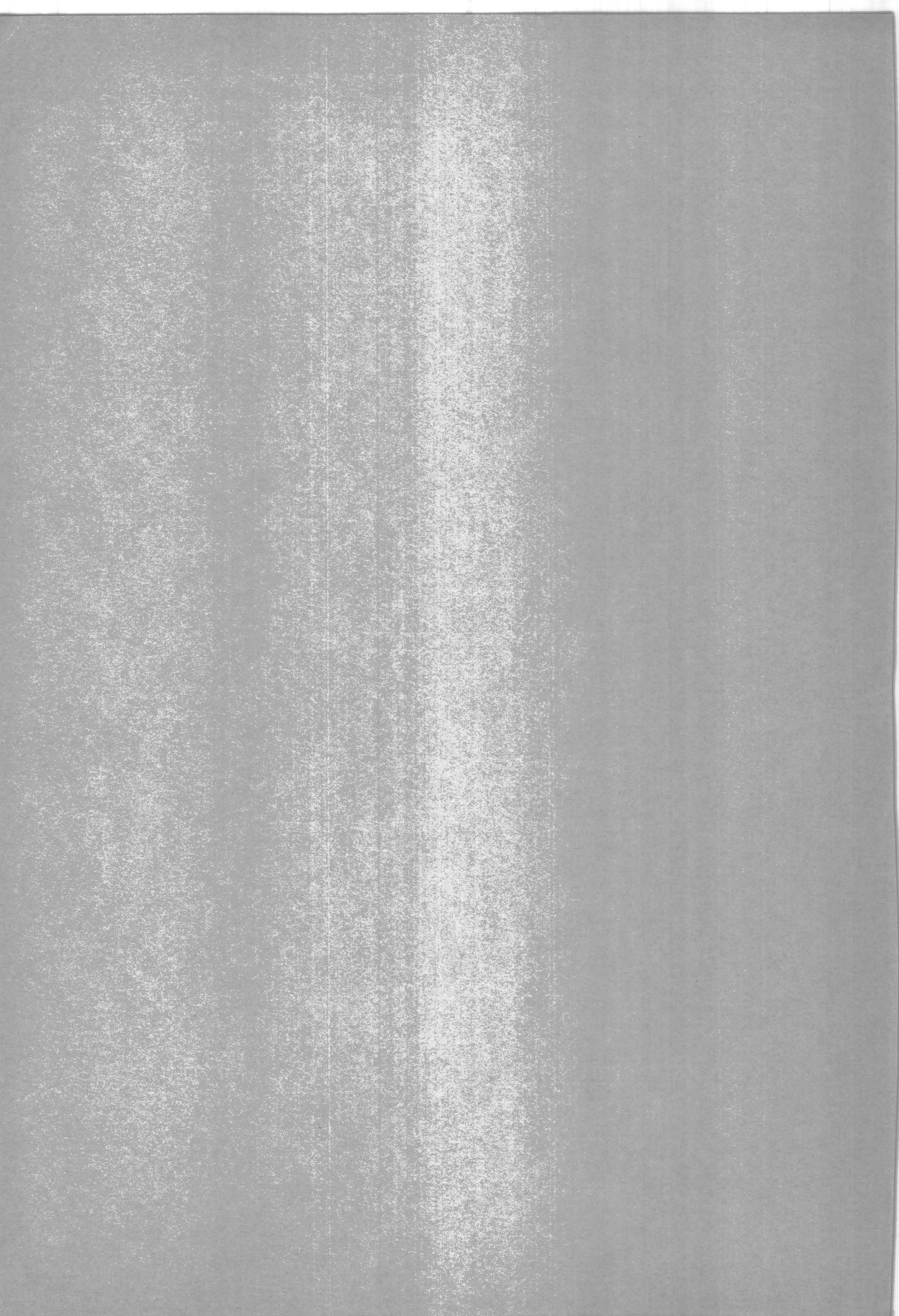
uit Mynsteen

adres:

Spoor singel 63
Delft 22724

datum:

juni 1965.



Inhoudsopgave.	
I. Samenvatting van het proces.	1
II. Inleiding.	2
III. Typering van het proces;	
Vestigingsplaats, produktiehoeveelheid	4
IV. Beschrijving van het proces.	5
Voorcalcineren	6
Roosten	8
Uitloggen	11
Kristallisatie	13
Hydraatprecipitatie	15
Calcineren v.h. hydraat	15
V. Massabalansen.	16
Voorcalcineren en roosten	16
Uitloggen en kristallisatie	17
VI. Chemische en fysische aspecten	21
Roosten	22
kristalliseren	23
ternair diagram Al-sulfaat,	
NH ₄ -sulfaat, water	26
aluinoplossingen	27
VII. Berekening apparatuur	29
De derde kristallisatietrap.	
VIII. Litteratuuroverzicht.	
Bijlagen.	
Flowscheme	
Massabalansen	
Schets kristallisator.	

I. Samenvatting van het proces. *om mijnsteen te ontsluiten*

- Om een betere ontsluiting te verkrijgen wordt de mijnsteen bij ca 750°C voorgecalcineerd.
- Door roosting met ammoniumsulfaat (Z.A) bij ca 400 °C wordt het aluminiumoxide in de mijnsteen omgezet in ammonium-aluminium-sulfaat, waarbij ammoniak ontwijkt.
- Het roostprodukt wordt vervolgens uitgeloogd met zoveel heet water, dat een verzadigde aluinoplossing overblijft; hierbij zullen ook de sulfaten van de andere aanwezige metalen (Fe, Ti, Mg, K en Na) in oplossing gaan. Het SiO₂ en de niet ontsluitbare mineralen blijven in het residu achter.
- Na afkoeling kristalliseert het aluin uit, terwijl de meeste andere sulfaten in de moederloog achterblijven; om een voldoende laag ijzergehalte te verkrijgen wordt het aluin enkele malen omgekristalliseerd.
- Vervolgens wordt het aluin behandeld met een ammoniak-oplossing, (van de bij het roosten vrijgekomen ammoniak) waarbij het overgaat in het aluminiumhydraat, dat door deze werkwijze in een goed filtreerbare vorm wordt verkregen.
- Door calcineren van het hydraat bij ca 1000°C wordt daaruit het aluminiumoxide gewonnen.
- Uit de moederloog van de hydraatprecipitatie en van de aluinkristallisatie (na verwijdering van het ijzer door precipitatie met ammoniak) wordt het ammoniumsulfaat door indampen teruggewonnen.

II. Inleiding.

Aluminiumoxide wordt voornamelijk gebruikt voor de bereiding van aluminium-metaal.

Het metaal wordt bereid door electrolyse van een bad van gesmolten kryoliet (Na_3AlF_6), waaraan continu aluminiumoxide wordt toegevoegd. Aan dit "cell-grade"-oxide worden de volgende eisen gesteld: (L 1).

minder dan 0,02 % Fe_2O_3

0,03 - 0,05 % SiO_2

0,004 % TiO_2

In 1961 bedroeg de wereldproduktie van aluminium bijna 5 miljoen ton; daar voor 1 ton aluminium 5 á 6 ton bauxiet nodig is, legde deze bereiding dus praktisch volledig beslag op de 28 miljoen ton bauxiet, die in dat jaar ontsloten werd.

Bereidingsmethoden.

Sinds 1890 wordt aluminiumoxide gewonnen uit bauxiet (50-60 % Al_2O_3 , in de vorm van hydraten; 5 - 7% SiO_2) middels het Bayer-proces; dit berust op de oplosbaarheid van de aluminiumhydraten in natronloog. Het SiO_2 en Fe_2O_3 blijven samen met een deel van het Al_2O_3 in het residu achter. In de veertiger jaren werd het Bayerproces gemodificeerd, om ook kiezelrijke bauxieten (tot 13 % SiO_2) te kunnen ontsluiten.

Hoewel de bauxietvoorraden nog voor minstens 30 jaar toereikend geacht worden heeft men toch (o.a. onder invloed van oorlog en oorlogsdreiging) gezocht naar mogelijkheden om Al_2O_3 te winnen uit niet-bauxieten, zoals de kleimineralen. Deze bevatten slechts 20 - 30 % Al_2O_3 , gebonden in de vorm van alumino-silicaten; daardoor en door het hoge SiO_2 -gehalte (45- 65 %) kunnen deze mineralen niet volgens het Bayer-proces ontsloten worden.

Voor de ontsluiting van de kleimineralen werden vele processen ontwikkeld, waarvan de smelt- en sinterprocessen en de "zure"-processen het verst gevorderd zijn.

De zure processen.

Deze berusten op het overvoeren van de alumino-silicaten in oplosbare aluminiumzouten met behulp van minerale zuren. SiO_2 is in zuur milieu niet oplosbaar en blijft achter; vele metaalzouten lossen echter wel op en moeten later verwijderd worden; vooral de ijzerverwijdering is vaak een knelpunt.

Alle minerale zuren komen hiervoor in aanmerking; de zwavelzuurprocessen zijn echter het meest bekend, daar men hiermee al ervaring had door de aluminiumsulfaat-bereiding uit klei t.b.v. de papier- en textielindustrie.

In plaats van het dure zwavelzuur heeft men ook het zure ammoniumsulfaat geprobeerd; op basis hiervan werden twee processen ontwikkeld:

*Om op te lossen
+
kiesels
+
metalen
+
klei + zuren*

het "Aloton"-proces, waarbij de grondstof wordt uitgeloogd met een geconcentreerde oplossing van ammoniumbisulfaat, en het ammoniumsulfaat-proces, waarbij de ontsluiting wordt uitgevoerd door de grondstof te verhitten met ammoniumsulfaat; onder afgifte van ammoniak gaat het sulfaat hierbij over in het bisulfaat, dat dus ook hier het eigenlijke reagens is. Daar het ontsluitingsmiddel grotendeels teruggewonnen kan worden, biedt dit proces redelijke perspectieven.

In aansluiting op het werk van J.J.G. Verburg op het laboratorium voor chemische technologie over de ontsluiting van mijnsteen met ammoniumsulfaat zal voor dit proces een fabriek-schema worden uitgewerkt.

III. Typering van het proces.

Vestigingsplaats, produktiehoeveelheid.

Het proces omvat verschillende vaste stof-bewerkingen, die bij hoge temperaturen moeten worden uitgevoerd (voorcalcineren 750°C, roosten 400 °C, calcineren van het hydraat 1000 °C) waardoor de warmtebehoefte van het proces zeer groot wordt. (St. Clair (I2) schat deze warmtebehoefte op ca 2300 kWh per ton Al_2O_3 , wat overeenkomt met 2,75 ton steenkool of 2200 Nm³ aardgas.)

Daarnaast is een omvangrijke kristallisatie-trap nodig. Het aluin bevat slechts ca 11% Al_2O_3 ; er moet dus per ton Al_2O_3 liefst 9 ton aluin verwerkt worden; om een voldoende laag ijzergehalte te bereiken zal deze aluin dan ook nog tweemaal omgekristalliseerd moeten worden.

Ook al is de mijnsteen gratis beschikbaar en ook al kan het onsluitingsmiddel grotendeels teruggewonnen worden, dan nog zal het aluminiumoxide een duur produkt zijn.

De grondstoffen.

Mijnsteen is een afvalprodukt van de steenkoolwinning; het is in grote hoeveelheden beschikbaar. De prijs zal waarschijnlijk geen rol spelen.

Ammoniumsulfaat is een bijprodukt van de cokesoven-bedrijven en van sommige organische syntheses (bijv. caprolactam). Het vond in het verleden veel toepassingen als kunstmest, maar is als zodanig grotendeels verdrongen door ammoniumnitraat en andere stikstofhoudende kunstmeststoffen.

De jaarproduktie in ons land is ca 200.000 ton, waarvan 99 % wordt geëxporteerd; of deze export nog lang gehandhaafd kan worden wordt betwijfeld.

De 2.000 ton, die in Nederland blijven vinden voor de helft hun weg naar de landbouw (kunstmest) en voor de andere helft naar de industrie (glas, papier, geneesmiddelen).

Als handelsprijzen worden genoemd f 170.- per ton (Staatsmijnen) en f 200.- per ton (Centraal Stikstof Verkoopkantoor). binnel. prijs?

Vestigingsplaats.

De grondstof is te vinden in de omgeving van de steenkoolmijnen; de hulpgrondstoffen worden deels geleverd door de cokesovenbedrijven (ammoniumsulfaat, ammoniak) en deels door de mijnen (poederkool of mixed voor de voorcalcineren) zodat het dus aanbeveling verdient een zodanig bedrijf in de omgeving van het limburgse mijngebied te projecteren, ook ter besparing van transportkosten, daar uit de mijnsteen hoogstens 20 % Al_2O_3 gewonnen kan worden.

Produktiehoeveelheid.

Sinds enige tijd bestaan er plannen om in de omgeving van het groningse aardgasveld een aluminium-electrolyse-bedrijf te stichten. Het lijkt zinvol de capaciteit van de mijnsteen-ontsluiting te baseren op de Al_2O_3 -behoefte van dit bedrijf. De plannen zijn gebaseerd op een produktie van 60.000 ton aluminium per jaar; daarvoor is nodig ca 115.000 ton Al_2O_3 . Mijnsteen bevat ca 24 % van het oxide, waarvan ongeveer 90% ontsloten kan worden. Rekening houdend met enige additionele verliezen komen we dan tot een verwerkingscapaciteit van 75 ton mijnsteen per uur (1800 ton per dag).

geelkoper
de bayer
of niet

verschil van
markt

IV. Beschrijving van het proces.

De in dit hoofdstuk genoemde hoeveelheden zijn gebaseerd op een verwerkingscapaciteit van 75 ton mijnsteen per uur.

1. Voorcalcineren.
2. Roosten.
3. Uitloggen.
4. De kristallisatietrap.
5. Hydraatprecipitatie.
6. Calcineren van het hydraat.
7. IJzerverwijdering.
8. Het terugwinnen van het ZA.

1. VOORCALCINEREN. (75 ton mijnsteen)

Doel: de mijnsteen door een voorverhitting beter ontsluitbaar te maken. (L 1,4,5)

Condities: de optimale condities zijn volgens Verburg (L 5) een gloeitijd van 2 uur bij 750 °C. (ook L 1 en 3 geven 750 °C als de optimale temperatuur).

Uitvoering: de mijnsteen wordt gebroken tot de gewenste deeltjesgrootte (ca. 5 mm) en, gemengd met poederkool of mixte toegevoerd aan een fluid-bed vuurhaard waarin het mengsel wordt verstoekt. Met behulp van koelslangen wordt de temperatuur in het bed beneden 800 °C gehouden.

Het mengsel van gecalcineerde mijnsteen en as wordt gekoeld en tot de voor het roosten gewenste deeltjesgrootte gemalen. (150-200 μ).

Opmerkingen:

-Het verstoken van een mengsel van mijnsteen en mixte is in principe hetzelfde als het verstoken van asrijke kool. Volgens van Koppen (L 6) kan in een fluid-bed vuurhaard nog kool met een asgehalte van 75% verstoekt worden. De as van de mixte zal een, met die van de mijnsteen overeenkomende, samenstelling hebben en zal dus bij het verdere proces geen moeilijkheden opleveren. Wat de gevolgen zullen zijn van onverbrande koolresten (het percentage brandbaar in het bed is 1 á 2%, L 6) is niet gemakkelijk te voorspellen; als daardoor tijdens het roosten reductie van ijzer tot ferro zou kunnen optreden zou het een belangrijk onderdeel zijn. Anders zal hiervoor een oplossing gevonden moeten worden.

-De deeltjesgrootte in het bed kan tussen 0,5 en 10 mm gevarieerd worden (L 6); de gewenste grootte hangt af van de maat van de poederkool of mixte die wordt bijgemengd. Dat ook met grotere deeltjes bij het calcineren later een goede ontsluiting kan worden verkregen blijkt uit het werk van Seyfried (L 3), die de calcinering uitvoerde in een roterende oven met deeltjes van ca. 6 mm.

Daar het malen na het calcineren veel gemakkelijker zal zijn (door het ontwijken van vluchtige bestanddelen, ca. 11%, wordt de mijnsteen porous) verdient het aanbeveling om met zo grof mogelijk materiaal te werken en dit pas na het

7

calcineren tot 150 á 200 μ te nalen.

-De gecalcineerde mijnsteen zal voor het mengen met ZA en water gekoeld moeten worden, daar menging bij hoge temperaturen moeilijkheden zal opleveren (ZA sublimatie, stoomontwikkeling).

-De temperatuur van het bed zal beneden 800 °C gehouden moeten worden, daar boven deze temperatuur de ontsluitbaarheid (aanzienlijk) afneemt. (L 1,4,5).

-De stoor, die door de vuurhaard geleverd wordt komt in het verdere proces goed van pas.

2. ROOSTEN.

Doel: het overvoeren van het in de voorgecalceïneerde mijnsteen voorkomende aluminium in een oplosbaar sulfaat m.b.v. ammoniumsulfaat (ZA).

Conditie:

verhouding ZA/mijnsteen ca. 1,5

roosttemperatuur: 400 °C

opwarmsnelheid: ca. 6 °C/min.

roosttijd: 2 uur.

verblijftijd: 3 uur.

deeltjesgrootte: 150-200 μ .

Uitvoering: de gemalen, voorgecalceïneerde mijnsteen (67 ton) wordt gemengd met ZA (120 ton) en zoveel water als nodig is om een uniforme pasta te verkrijgen; hiertoe moet het mengsel ca. 10% (21 ton) bevatten (L 2).

Het mengsel (208 ton) wordt aan de roostoven toegevoerd.

Het roosterprodukt (136 ton) wordt gekoeld en naar de uitlozing gevoerd.

De ^{bijlagen bijdraken} roostassen (73 ton) worden opgevangen in water tot een ca. 15% NH_3 -oplossing.

Opmerkingen:

MENGING: een natte menging verdient volgens St. Clair (L 2) de voorkeur, daar hierdoor een beter resultaat verkregen kan worden. (onder bepaalde omstandigheden vond hij een rendement van 87,5 tegen 68,6 bij droge menging).

ROOSTCONDITIES:

opwarmsnelheid: als deze groot is zal het ZA sublimeren zonder te reageren; ook wordt door een niet te snelle opwarming de ontleding van het bisulfaat waarschijnlijk onderdrukt. (L 5, pag. 9).

roosttemperatuur: Verburg (L 4, 5) geeft 475 °C als de optimale roosttemperatuur, maar uit zijn eigen verslag (L 5, fig. 7) blijkt, dat de resultaten bij 400 °C eigenlijk gunstiger zijn. (iets hoger rendement voor Al, iets lager voor Fe).

Volgens St. Clair (L 2) is 2 uur roosten bij 360 °C reeds voldoende; tussen 400 en 650 °C verbetert het resultaat nauwelijks meer.

Een additioneel voordeel, is, dat bij een temperatuur van ca.

400 °C het aluminium in het roostprodukt aanwezig is in de vorm van het water vrije aluin $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$; bij hogere temperaturen ontleedt het aluin in de beide sulfaten. Roosten we bij 400 °C dan zal dus: 1^e minder ZA sublimeren en 2^e het toevoegen van ZA bij het uitlogen (grotendeels) achterwege kunnen blijven.

Het ammoniakverlies door dissociatie en oxidatie neemt volgens L 2 boven 400 °C sterk toe (400 °: ca 1,5 %; 450 °: ca 4,5). Door Verburg werd bij temperaturen boven 450 °C SO_2 in het roostgas aangetoond (L 5, pag. 14); ook dit is een nadeel, daar hieruit op de een of andere manier weer SO_3 gemaakt zal moeten worden; bovendien is niet bekend of dit SO_2 bij de hydraatprecipitatie zal storen.

Voor de roosttemperatuur zullen wij dus 400 °C aanhouden. roosttijd: ook door langdurig roosten kan volgens St. Clair het aluin weer ontleden in de beide sulfaten.

de hoeveelheid ZA; Verburg werkte met een zeer grote overmaat ZA (2,4 x de hoeveelheid mijnsteen).

Het blijkt echter (L 2) dat ook met een verhouding van 1,6 een goede ontsluiting mogelijk is. Bovendien zal in dat geval minder ZA in het roostgas voorkomen.

deeltjesgrootte: St. Clair verkreeg bij harde kleisoorten met tot 100 mesh gemalen materiaal (150 μ) goede resultaten; eventueel kan tot 100 μ gemalen worden, maar het lijkt niet nodig om, zoals Verburg deed, tot 50 μ te gaan.

ROOSTGASSEL: (20 ton ammoniak; 31 ton water; 21 ton ZA en splitsingsprodukten daarvan, totaal 72 ton).

Reeds bij ongeveer 100 °C begint het ZA te ontleden in NH_3 en bisulfaat; boven 250 °C bevat het roostgas ook gesublimeerd ZA; SO_2 werd door Verburg eerst boven 450 °C aangetoond. (L 5). De ammoniak wordt in een gepakte kolom geabsorbeerd in water, of in een verdunde ZA-oplossing (bijv. het waswater van de hydraatprecipitatie) tot een ca. 15% NH_3 -oplossing.

Een zekere ZA-concentratie in deze NH_3 -oplossing levert bij de hydraatprecipitatie geen moeilijkheden op; alleen wanneer de roostgassen in enig deel van de oven sterk verontreinigd zouden zijn, met bijv. SO_2 , valt te overwegen om die gassen afzonderlijk op te vangen.

*schuilen
naalst*

Als de restgassen van de absorptie nog ammoniak bevatten, dan kunnen deze eventueel nog gewassen worden met het zwavelzuur dat voor de uitloging moet worden gebruikt.

ROOSTOVEN: deze zal o.a. aan de volgende voorwaarden moeten voldoen:

1. de oven moet indirect gestookt kunnen worden om verontreiniging van de roostgassen met CO_2 te voorkomen; de hydraatprecipitatie kan weliswaar ook met ammoniumcarbonaat-oplossing uitgevoerd worden, maar de resultaten zijn dan beduidend slechter (L2,3).

2. De roostgassen moeten gemakkelijk afgevoerd kunnen worden.

3. Het moet mogelijk zijn om de temperatuur van het materiaal langzaam en geleidelijk op te voeren (ca $6^\circ\text{C}/\text{min}$); de roosttemperatuur moet binnen zekere grenzen op 400°C gehouden kunnen worden.

4. Door de aanwezigheid van het gesmolten bisulfaat (smelpunt 146°C) bestaat de kans, dat het materiaal gaat klonten en aan de wand gaat kleven als we een roterende oven gebruiken (L5). Een sinterband is misschien de beste oplossing.

N.B. Bij de verschillende berekeningen maakt St. Clair (L2) steeds onderscheid tussen de totaal aanwezige hoeveelheid Al_2O_3 en de "beschikbare" hoeveelheid, waaronder hij dan verstaat het Al_2O_3 dat na een voorcalcinerings bij 700°C oplosbaar is in heet 20%-zwavelzuur. Verburg maakt hier een opmerking over (L5, pag.3), waarin hij zich verwondert over dit onderscheid.

Mogelijk zit het verschil in het Al_2O_3 , dat gebonden is in veldspaten, die zeer stabiel zijn (L4, pag.16) en dat mogelijk noch door zwavelzuur, noch door NaOH ontsloten kan worden. Misschien ligt hierin ook de verklaring voor het feit, dat Verburg, ondanks zijn extreme condities zelden een betere ontsluiting verkreeg dan 90%.

Het verdient zeker aanbeveling om na te gaan of ook in de mijnsteen dergelijke niet ontsluitbare mineralen voorkomen; het "beschikbare" Al_2O_3 geeft dan tevens de maximaal bereikbare ontsluiting aan.

Lijfschikking

*Opgevoerd
Verburg*

3. Het uitlogen.

Doel: het in oplossing brengen van de bij het roosten gevormde sulfaten en het afscheiden uit de oplossing van het residu (niet ontsloten materiaal en SiO_2).

Conditie:

een zo hoog mogelijke temperatuur (90°C of hoger);
een enigszins zure uitloogvloeistof (door H_2SO_4 of ZA).
de oplossing die naar de kristallisatietrap gaat moet ca 25% aluin en ca 10% ZA en andere sulfaten bevatten.

Uitvoering:

Het tot 100 á 150°C gekoelde roostprodukt (136 ton) en de van de secundaire kristallisatie (zie pag. 13) afkomstige ijzerhoudende aluinkristallen (ca. 10 ton) worden in de uitloog-tanks goed geroerd met de uitloogvloeistof (269 ton water).
De slurrie wordt naar de indikkers gevoerd om het residu te laten bezinken.

Het sediment (ca. 44 ton) wordt uitgewassen en afgefiltreerd
het uitwassen geschiedt met water, eventueel in meerdere trap-pen in tegenstroom; de wasvloeistof wordt naar de uitloogtanks gevoerd.

De overloop van de indikkers gaat naar de kristallisatietrap.
De benodigde hoeveelheid ZA kan in de uitloogtanks worden toegevoegd, maar kan ook pas na de afscheiding van het residu aan de oplossing worden toegevoegd.

Opmerkingen:

1. Om een gunstig kristallisatierendement te krijgen moeten we er voor zorgen, dat de aluinconcentratie zo hoog mogelijk is.
We moeten dus allereerst bij een zo hoog mogelijke temperatuur werken en met de minimale hoeveelheid uitloogvloeistof (met uitwassen van het residu in tegenstroom).

Een andere mogelijkheid is eventueel om toch met een wat groter uitloogvolume te werken en de oplossing voor de kristallisatie in te dampen.

2. Verburg (L5) beveelt aan om voor het uitlogen een 3%-zwavelzuuroplossing te gebruiken om te voorkomen dat SiO_2 in oplossing gaat. St. Clair (L2) vermeldt echter, dat het SiO_2 weinig of geen neiging vertoont om met het aluin neer te slaan en in de moederloog achterblijft.

Wel moet in de oplossing een zekere "zuurheid" gehandhaafd worden om hydrolyse van het aluin tot een onoplosbaar basisch sulfaat tegen te gaan; dit kan echter ook bereikt worden door een overmaat ZA toe te voegen.

Het meest gunstige kristallisatierendement wordt verkregen als de uiteindelijke oplossing ca. 10% ZA (+andere sulfaten) bevat.

3. Eventueel opgelost SiO_2 kan verwijderd worden d.m.v. het toevoegen van gecalcineerde grondstof of residu; om een andere reden is deze werkwijze echter nog veel belangrijker: aan deze vaste stof kan nl. een grote hoeveelheid ijzer geadsorbeerd worden. Veel is hierover nog niet bekend, maar L2 vermeldt, dat op deze manier zoveel ijzer uit de oplossing kan worden verwijderd dat het Fe_2O_3 -gehalte van de kristallen na de eerste kristallisatie nog slechts 0,006% bedraagt; in dat geval zou met één rekristallisatie volstaan kunnen worden!

4. Met het oog op het bovenstaande lijkt het bovendien verstandig om het residu niet al te grondig uit te wassen ook al zou daardoor wat Al_2O_3 verloren gaan.

5. Na de afscheiding van het residu (indikkers) kan de oplossing dus nog de volgende bewerkingen ondergaan:

- a. ontkiezeling en ijzerverwijdering, zoals genoemd onder 3.
- b. filtratie (ook als geen vaste stof wordt toegevoegd kan het nodig zijn om de oplossing te filtreren).
- c. indampen, als met een te groot uitloogvolume werd gewerkt.
- d. toevoegen van ZA tot de gewenste overmaat (als dit al niet in de uitloogtanks is gebeurd). Als het ijzer wordt verwijderd door adsorptie, dan zal extra ZA moeten worden toegevoegd om de gewenste concentratie aan ZA + sulfaten te bereiken.

4. De kristallisatietrap.

Doel: het verkrijgen van aluinkristallen van een zo grote zuiverheid, dat aan de aan het eindprodukt gestelde eisen kan worden voldaan.

Voor het verkrijgen van de gewenste zuiverheid zal het nodig zijn om het aluin tweemaal om te kristalliseren (als het ijzer door adsorptie verwijderd wordt kan wellicht met één rekristallisatie volstaan worden).

Uitvoering:

4.1. De eerste kristallisatie.

Door de uitloging (zie 3) wordt ca. 423 ton van een bij 80 °C verzadigde aluinoplossing geleverd (samenstelling: 23% aluin; 13% ZA + andere sulfaten; 64% water).

Deze oplossing wordt toegevoerd aan de kristallisator en daarin afgekoeld tot 35 °C; de koeling kan m.b.v. oppervlaktewater geschieden.

Onder deze omstandigheden kan uit de oplossing ca 87% van het aanwezige aluin kristalliseren (163 ton aluin. 12 aq.)

Na het affiltreren van de aluinkristallen resteert ca. 260 ton moederloog welke nog 13 % van het aluin en het grootste deel van het ZA en van de andere sulfaten bevat.

4.2. Het terugwinnen van een gedeelte van het Al-aluin uit de moederloog (secundaire kristallisatie).

De moederloog wordt zover ingedampt dat de resterende oplossing nog ca. 60 ton water bevat; daartoe moet ongeveer 100 ton water verdampt worden.

Deze oplossing wordt vervolgens tot 35 °C afgekoeld waarbij ca. 12 ton aluin zal uitkristalliseren, welke voor ca. 80% uit Al-aluin zal bestaan en voor de rest uit Fe-aluin.

De secundaire aluinkristallen worden gefiltreerd en naar de uitloging geretourneerd.

De secundaire moederloog gaat naar de ijzerverwijdering; het daarin nog aanwezige Al wordt samen met het Fe geprecipiteerd (met ammonia) en gaat dus verloren.

4.3. Het omkristalliseren. (2^e en 3^e kristallisatie)

Ook het omkristalliseren geschiedt het best uit een oplossing die ca. 10% overmaat ZA bevat. (gunstiger rendement).

Dit kan het best gerealiseerd worden door een tegenstroom-

herkristallisatie met een ZA-oplossing (bijv. het waswater + een gedeelte van het filtraat van de hydraatprecipitatie). De moederloog van de derde kristallisatie wordt dan gebruikt voor het oplossen van de kristallen van de eerste kristallisatie; de moederloog van de tweede kristallisatie kan worden gebruikt bij het uitloggen, om daar de gewenste ZA-concentratie te bereiken.

5. Hydraatprecipitatie.

De natte kristalbrij van de derde kristallisatie wordt uitgegoten in een ongeveer 15 %-ammoniakoplossing, die iets meer dan de theoretisch benodigde hoeveelheid ammoniak zal moeten bevatten.

Het aluin wordt daardoor omgezet in het aluminiumhydraat, terwijl ZA wordt teruggevormd. De ammoniakoplossing wordt verkregen door het opvangen van de roostgassen (2.3)

Na de filtratie gaat de filterkoek, die zeer veel water kan bevatten, naar de kristallen zeer poreus zijn, naar de calcineeroven (6); de moederloog wordt ingedampt om het ZA terug te winnen.

Om een hogere ZA-concentratie in de moederloog te verkrijgen kunnen verschillende wegen bewandeld worden. We kunnen bijv. een deel van de moederloog terugvoeren naar de uitloging of de kristallisatietrap, maar op het nadeel van een hogere ZA-concentratie bij de kristallisatie werd hierboven reeds gewezen (zie 3).

Beter is het om de wasvloeistof en een deel van de moederloog te gebruiken voor de NH_3 -absorptie; op deze manier wordt alleen bij de hydraatprecipitatie de ZA-concentratie verhoogd.

6. Calcineren van het hydraat.

Het hydraat wordt tenslotte van het water bevrijd door een calcinerings bij 1000 - 1100 °C.

f meet

V. Massabalansen.

De hoeveelheden zijn gegeven in tonnen/uur, uitgaande van een verwerkingscapaciteit van 75 ton mijnsteen per uur.

Grondstof: (mijnsteen).

samenstelling: hoeveelheden:

SiO ₂	55,5 %	41,63 ton
Al ₂ O ₃	24,0	18,00
Fe ₂ O ₃	5,0	3,75
TiO ₂	1,0	0,75
MgO	1,5	1,12
K ₂ O	1,0	0,75
Na ₂ O	1,0	0,75
vluchtig	<u>11,0</u>	<u>8,25</u>
mijnsteen	100,0 %	75,00 ton.

1. Voorcalcineren.

De gecalcineerde mijnsteen bevat dezelfde bestanddelen en hoeveelheden als de grondstof m.u.v. het vluchtige deel daarvan, dus: 75,00 - 8,25 = 66,75 ton gecalcineerde mijnsteen.

2. Roosten.

Aan de roostoven wordt toegevoerd een mengsel van:

66,75 ton gecalcineerde mijnsteen.

120,0 ton ZA

21,0 ton water.

207,8 ton totaal.

De stofstromen die de roostoven verlaten zijn: (zie berekeningen op pag. 21)

SiO₂ en niet ontsloten materiaal 75 x 0,585 = 43,8 ton

aluin en sulfaten 75 x 1,220 = 91,5

totaal roostprodukt: 135,3 ton

roostgassen:

NH₃ gevormd 75 x 0,258 = 20,1

H₂O gevormd 75 x 0,142 = 10,6

extra water 21,0

totaal water: 31,6

ZA: toegevoegd 120,0

verbruik 75 x 1,321 = 99,1

over 20,9

totaal roostgassen	72,6 ton
totaal roostprodukt was	<u>135,3</u>
totaal beide stofstromen:	207,9 ton.

specificatie van de sulfaten in het roostprodukt:

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	75,4 ton
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	8,3
$\text{TiO}.\text{SO}_4$	1,35
(Mg,K,Na)sulf.	<u>6,45</u>
totaal	91,5 ton.

3. De massabalans over uitloging en kristallisatie.

(zie blokschema op pag. 9)

Aannamen:

1. De kristallisatie wordt uitgevoerd met een ZA-oplossing (afkomstig van de hydraatprecipitatie) in tegenstroom.
2. We kristalliseren steeds uit een bij 80°C verzadigde oplossing onder afkoeling tot 35 °C. De samenstelling van een verz. oplossing met 10% overmaat ZA is: 25,2% aluin, 10% ZA, 64,8% water.
3. Het rendement van de drie kristallisaties is steeds 87%.
4. De kristallen van de eerste kristallisatie bevatten 1 deel Fe-aluin op 100 delen Al-aluin. Na de tweede kristallisatie wordt het Fe-gehalte van de kristallen verwaarloosd.
5. De rest van het Fe-sulfaat en de sulfaten van Ti, Mg, K en Na bevinden zich in de moederloog van de eerste kristallisatie.
6. Uit de moederloog van de eerste kristallisatie wordt ca 80% van het daarin aanwezige aluin teruggewonnen door indampen en afkoelen; deze secundaire aluinkristallen bevatten ongeveer 1 deel Fe-aluin op 4 delen Al-aluin. (geschat aan de hand van de cijfers in L 7).

Berekeningen:

1. Uit het aluingehalte van het roostprodukt en de verschillende kristallisatierendementen berekenen we de hoeveelheden aluin in de verschillende stofstromen.
2. Daaruit bepalen we de hoeveelheden ZA en water die bij de 2^e en 3^e kristallisatie aanwezig moeten zijn.
3. De hoeveelheid aluin in (8) volgt uit aanname 3 en 6.

4. De hoeveelheid ZA in (10), de moederloog van de 2e kristallisatie is groter dan voor de eerste kristallisatie nodig is. Daardoor verandert de hoeveelheid water die voor het uitlogen nodig is; de samenstelling van (2) wordt nu: 23,3% aluin, 13,5 % ZA en 63,3 % water. Het rendement van de 1e kristallisatie zal daardoor niet veel veranderen, zodat we ook hiervoor 87% zullen aanhouden.

5. Om uit (6) ca. 80% van het aanwezige aluin terug te kunnen winnen zullen we ongeveer 100 ton water moeten verdampen (9). De rest van het water wordt na de ijzerverwijdering verdampt bij de ZA-terugwinning.

6. De oplossing die naar de ijzerverwijdering gaat bevat ca. 43 gram Fe_2O_3 per 1000 gram water: volgens L2 is een concentratie van minstens 40 gr/liter nodig; aan deze eis is dus ook voldaan.

De verschillende stofstromen zijn gegeven op de volgende pagina.

De massabalansen over de hydraatprecipitatie, het calcineren, de ijzerverwijdering en de ZA-terugwinning zijn achterwege gelaten.

stofstroom:	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
SiO ₂ +residu.	43.8	--	--	--	--	--	--
NH ₄ Al(SO ₄) ₂	75.4	98.2	85.5	83.7	72.9	12.7	2.5
Fe ₂ (SO ₄) ₃	8.3	10.9	0.7	--	--	10.2	8.3
TiO.SO ₄	1,35	1,35	--	--	--	1,35	1,35
(Mg,K,Na)SO ₄	6.45	6.45	--	--	--	6.45	6.45
ZA	--	38.1	0.2	--	--	37.9	37.3
water	--	<u>268.0</u>	<u>78.6</u>	<u>76.3</u>	<u>66.3</u>	<u>189.4</u>	<u>77.8</u>
totaal	135.3	423.0	165.0	160.0	139.2	258.0	133,7

stofstroom:	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
SiO ₂ +residu	--	--	--	--	--	43.8
NH ₄ Al(SO ₄) ₂	10.2	--	12.6	10.8	--	--
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1.9	--	0.7	--	--	--
TiO.SO ₄	--	--	--	--	--	--
(Mg,K,Na)SO ₄	--	--	--	--	--	--
ZA	0.6	--	37.5	33.2	37.3	--
water	11.6	100.0	171.2	148.9	244.1	--
totaal	<u>24.3</u>	<u>100.0</u>	<u>222.0</u>	<u>192.9</u>	<u>281.4</u>	<u>43.8</u>

stofstroom(12) wordt in drieën gesplitst:

ZA	(12a)	33.2	(12b)	4.1	(12c)	--
water		<u>138.9</u>		<u>20.0</u>		<u>85.2</u>
totaal		172.1		24.1		85.2

Controle-mogelijkheden:

(1) + (12) = (5) + (7) + (9) + (13) (overall-balans)

(1) + (12c) + (10) + (8) = (2) + (13) (uitloging)

(6) = (7) + (8) + (9) (secundaire kristallisatie)

(2) = (6) + (3) (1e kristallisatie)

(3) + (11) + (12b) = (4) + (10) (2e kristallisatie)

(4) + (12a) = (5) + (11) (3e ,,)

*Significante
van andere
balans*

VI. Fysische en chemische aspecten.

De meeste aspecten die van belang zijn, zijn reeds opgenomen in hoofdstuk IV (Beschrijving van het proces) in de vorm van opmerkingen.

De eisen die aan het eindprodukt gesteld worden zijn gegeven in de inleiding op pag. 2.

In dit hoofdstuk zijn nog opgenomen:

VI.1. Berekening van de samenstelling van roostprodukt en roostgas en het ZA-verbruik.

VI.2. Bepaling van de bij het roosten benodigde hoeveelheid ZA.

VI.3. Bepaling van de gunstigste kristallisatie-omstandigheden.

VI.4. Enkele fysische constanten van aluin en aluinoplossingen.

VI.1. Berekening van de samenstelling van het roostprodukt en de roostgassen en van het ZA-verbruik bij het roosten.

Hiervoor worden de volgende aannamen gedaan:

a. Bij het roosten wordt 90% van het aanwezige Al_2O_3 , Fe_2O_3 en TiO_2 omgezet in de resp. sulfaten; de resterende 10% wordt niet ontsloten.

MgO , K_2O en Na_2O worden volledig in sulfaat omgezet.

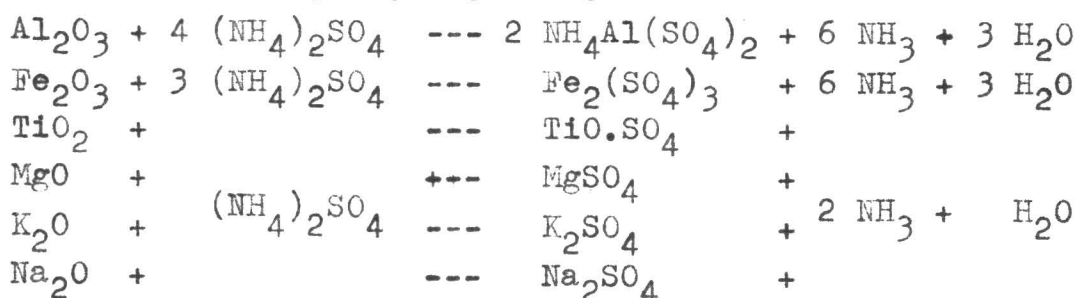
b. Het Al is in het roostprodukt aanwezig in de vorm van het (watervrije) aluin $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ (zie opmerking op pag. 8 en 9 en ook L2).

c. In het roostprodukt is geen overmaat ZA aanwezig.

(De mol. verhouding $\text{ZA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ is dus als 1 : 1).

Het ZA dat niet reageert sublimeert af en komt dus in het roostgas terecht.

d. De reactievergelijkingen zijn:



Roostprodukt: (alles in tonnen per ton grondstof)

	totaal in	niet	wel	verkregen	verbruikt
	grondstof	ontsloten	ontsl.	sulfaat	ZA
SiO ₂	0,555	0,555	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	0,240	0,024	0,216	1,003	1,116
Fe ₂ O ₃	0,050	0,005	0,045	0,113	0,107
TiO ₂	0,010	0,001	0,009	0,018	0,014
MgO	0,015	- -	0,015	0,045	0,049
K ₂ O	0,010	- -	0,010	0,018	0,014
Na ₂ O	0,010	- -	0,010	0,023	0,021
niet ontsloten	0,585				
verkregen sulfaat				1,220	
verbruikt ZA					1,321

Roostgas:

Het verbruikte ZA reageert volgens:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{oxide} \text{ --- } 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{sulfaat}$, behalve het ZA dat nodig is voor de vorming van het aluin ($1/4 \times 1,116 = 0,279$ ton).

Volgens bovenstaande vergelijking reageert dus 1,321 minus 0,279 = 1,042 ton ZA.

Daarbij ontstaat $1,042 \times 2 \times 17/237 = 0,268$ ton NH_3
 en $1,042 \times 1 \times 18/237 = 0,142$ ton H_2O

Naast deze reactieprodukten zal het roostgas ook nog bevatten:

- a. de hoeveelheid water die bij het mengen wordt toegevoegd;
- b. de hoeveelheid ZA die sublimeert, dat is bij onze aannamen dus alle ZA dat niet reageert.

VI.2. Bepaling van de benodigde hoeveelheid ZA.

Bij een 90% ontsluiting-zoals hiervoor aangenomen-is per ton grondstof 1,32 ton ZA nodig.

Bij een 100% ontsluiting wordt dat 1,55 ton.

Berekend volgens de methode van St. Clair (L 2)-d.w.z. 5 mol ZA per mol "beschikbaar" Al_2O_3 (zie opm. pag 10):- wordt het:

90% van het Al_2O_3 is "beschikbaar" : 1,40 ton

100% " " " : 1,55 " .

We zullen bij onze berekeningen verder uitgaan van een verhouding van 1,6 ton ZA per ton mijnsteen.

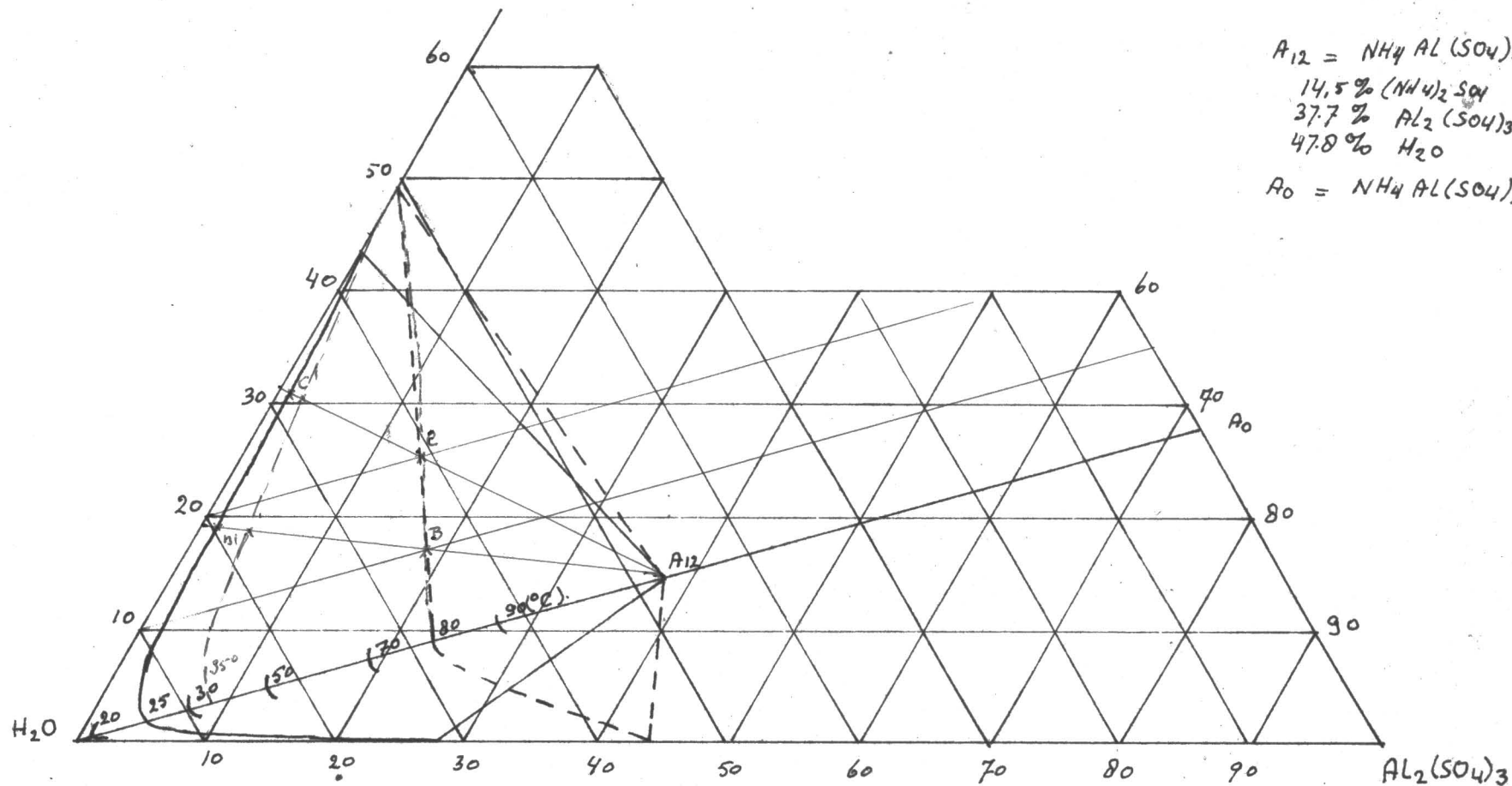
In totaal zal dus bij het roosten $1,6 \times 75 = 120$ ton ZA toegevoegd worden.

VI.3. Bepaling van de gunstigste kristallisatie-omstandigheden.

(m.b.v. het ternaire diagram $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; pag 26).

A. Er is geen overmaat ZA aanwezig.

80 °C	35 °C	25 °C
verzadigde oplossing:		
31,4 % aluin	11,3 % aluin	6,2 % aluin
68,6 % water	88,7 % water	93,8 % water.
per 1000 delen oplossing:		
314 delen aluin	113	62
286 ,, kristalwater	103	56
400 ,, vrij water	784	882
delen aluin per 1000 delen vrij water:		
785	144	70
Rendement	(1 - 144/785)	(1 - 70/785)
in %:	<u>81,7 %</u>	<u>91,1 %</u>

$$(NH_4)_2SO_4 \uparrow$$


$$A_{12} = \text{NH}_4 \text{Al} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{aq.}$$

14.5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

37.7% $Al_2(SO_4)_3$

47.8% H_2O

$$A_0 = \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0 \text{ aq.}$$

B. Er is 10% overmaat ZA aanwezig.
(de samenstellingen bij 35 en 25 °C worden gevonden uit de snijpunten van de lijn A₁₂B met de oplosbaarheidslijnen voor die temperaturen)

verzadigde oplossing:

80 °C	35 °C	25 °C
17,1 % Al-sulfaat	4,1 % x)	0,8 % x)
18,1 % ZA	18,8 %	19,5 %.

omgerekend in aluin wordt de samenstelling:

25,2 % aluin	5,7 %	1,1 %
10,0 % overmaat ZA	17,2 %	19,2 %

per 1000 delen oplossing:

252 delen aluin	57	11
230 ,, kristalwater	52	10
100 ,, ZA	172	192
418 ,, vrij water	719	787

delen aluin per 1000 delen vrij water:

602	79	14
rendement:	86,9 %	97,7 %

C. Er is 20 % overmaat ZA aanwezig.

(lijn A₁₂C in het diagram).

verzadigde opl:

80 °C 13,5 % Al-sulfaat	35 °C 2,4 % x)	25 °C 0,47 % x)
25,5 ZA	30,5	31,6

omgerekend in aluin en overmaat ZA:

18,7 aluin	3,3,	0,65
20,3 overmaat ZA	29,2	31,4

per 1000 delen oplossing:

187 delen aluin	33	6,5
170 ,, kristalwater	30	6,0
203 ,, ZA	296	354
440 ,, vrij water	641	673

delen aluin per 1000 vrij water:

425	51,5	9,7
Rendement:	<u>87,9 %</u>	<u>97, (2) %</u>

X) daar de aflezing van het diagram niet erg nauwkeurig zijn werden deze cijfers geschat aan de hand van de cijfers van Hill en Kaplan (L 7). *in kristalwater - 30°C*

met vacuum kristallisatie anders.

Om de verschillende rendementen met elkaar te kunnen vergelijken berekenen we eerst even de hoeveelheden water die nodig zijn om bij 80 °C een verzadigde oplossing te krijgen die 1000 delen aluin bevat:

geen overmaat ZA	10% ZA	20% ZA
per 1000 delen aluin:		
kristalwater 910 delen	910	910
vrij water <u>1280</u> ,,	<u>1670</u>	<u>2350</u>
totaal 2190	2580	3260
rendement:		
35 °C 81,7 %	86,9 %	87,9 %
25 °C 91,1	97,7	97,(2)

1. Voor een 10% ZA-oplossing is het rendement veel gunstiger, dan wanneer geen overmaat ZA aanwezig is. Verhogen we de overmaat ZA dan neemt het rendement nog wel wat toe, maar de hoeveelheid vloeistof, die verwerkt moet worden, neemt sterk toe. Het economisch optimum zal dus in de buurt van een 10% overmaat ZA liggen.

2. Het rendement ligt bij afkoeling tot 25 °C natuurlijk gunstiger, maar daar staat tegenover, dat een afkoeling tot 35 °C wel met oppervlakte-water bereikt kan worden; willen we tot 25 °C gaan, dan zullen we extra koeling moeten toepassen.

3. Bij een rendement van 87 % blijft 13 % van het aluin in de moederloog achter; deze zou bij de ijzerverwijdering (door precipitatie met ammonia) verloren gaan als de moederloog zonder meer naar de ijzerverwijdering werd doorgestuurd. Dit aluin zal althans gedeeltelijk teruggewonnen moeten worden.

Bij een rendement van 97 % is de hoeveelheid aluin, die verloren gaat, zo klein, dat deze extra bewerking achterwege kan blijven.

4. We kiezen toch voor een laagste temperatuur van 35 °C, ten eerste omdat de koeling dan veel eenvoudiger is en ten tweede omdat in dit proces nog altijd een ijzerverwijdering door adsorptie kan worden opgenomen waardoor het onder 3 genoemde bezwaar niet meer zo sterk telt.

Voor de ZA-concentratie kiezen we een overmaat van 10 %.

VI.4 De soortelijke warmte van aluin/ZA-oplossingen.

Voor de s.w. van aluin- en ZA-oplossingen geeft Int.Crit.T. deel V, 122 en 123:

$$\text{aluin: } 4,156 - 38,21 \times 10^{-3} p + 118 \times 10^{-6} p^2 \quad (20^\circ \text{C}; \\ p=5-37,5\%)$$

$$\text{ZA: } 4,1605 - 42,58 \times 10^{-3} p + 296 \times 10^{-6} p^2 \quad (18^\circ \text{C}; \\ p=3,5-33\%)$$

Daaruit berekenen we de volgende waarden:

p	aluin-	ZA-oplossing.
0	4,186	4,186
10	3,786	3,764
20	3,439	3,427
30	3,116	3,150

We zien hieruit dat de waarden voor de beide zouten slechts weinig verschillen. We nemen daarom maar aan, dat we voor de s.w. van de verschillende oplossingen de waarde mogen nemen die behoort bij het totaal zoutgehalte van die oplossing, dus aluin + ZA.

Het verband tussen s.w. en zoutgehalte is uitgezet in de grafiek op pag. 28.

Het soortelijk gewicht van aluinoplossingen.

De grafiek op pag. 28 is samengesteld m.b.v. de cijfers gegeven door Int.Crit.T, deel III, 71.

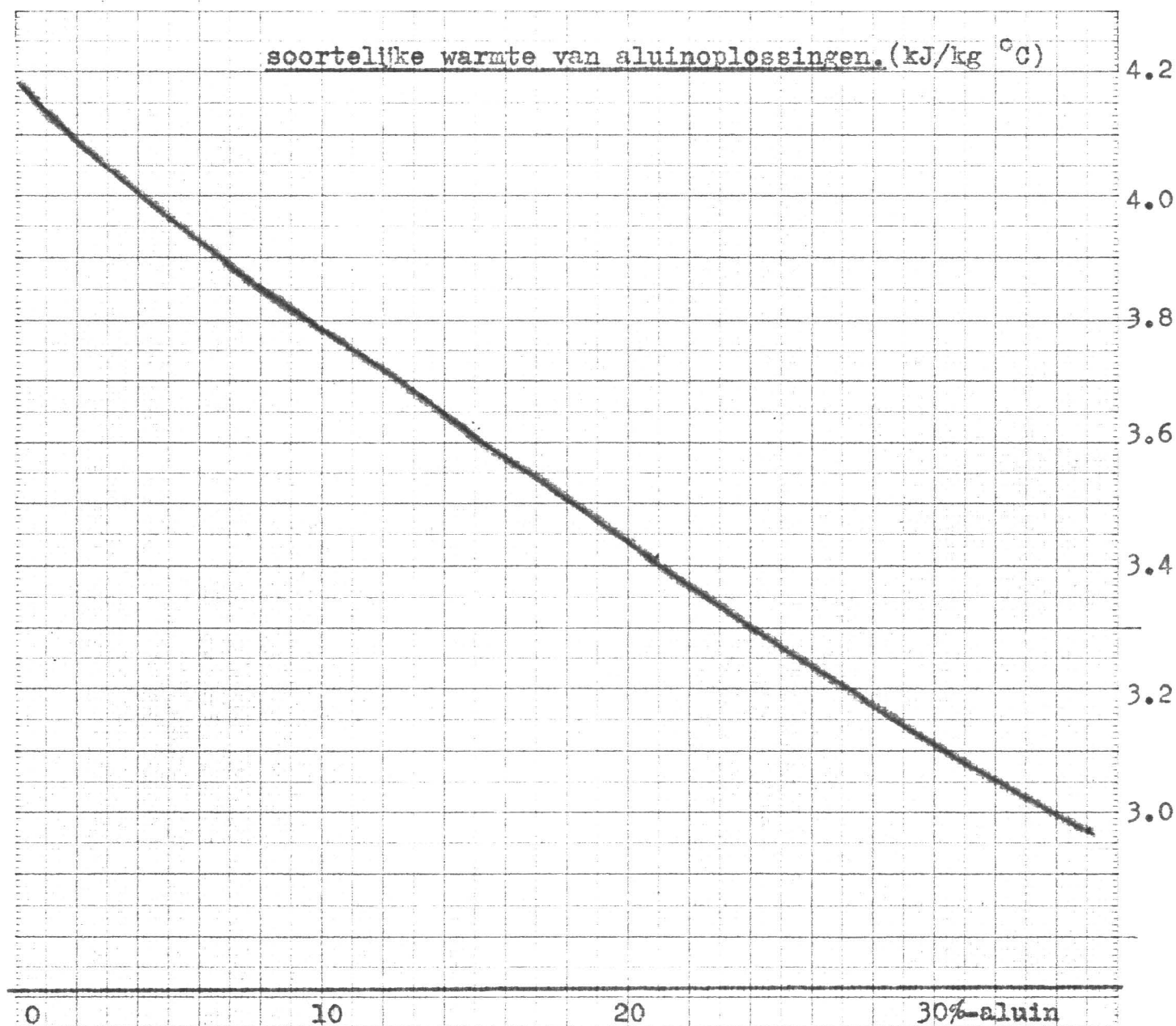
De kristallisatiewarmte van aluin.

Deze is niet bekend; wel geeft Int.Crit.T, deel V, 194 voor de oploswarmte van aluin.12 aq een waarde van -40 kJ/grmol.

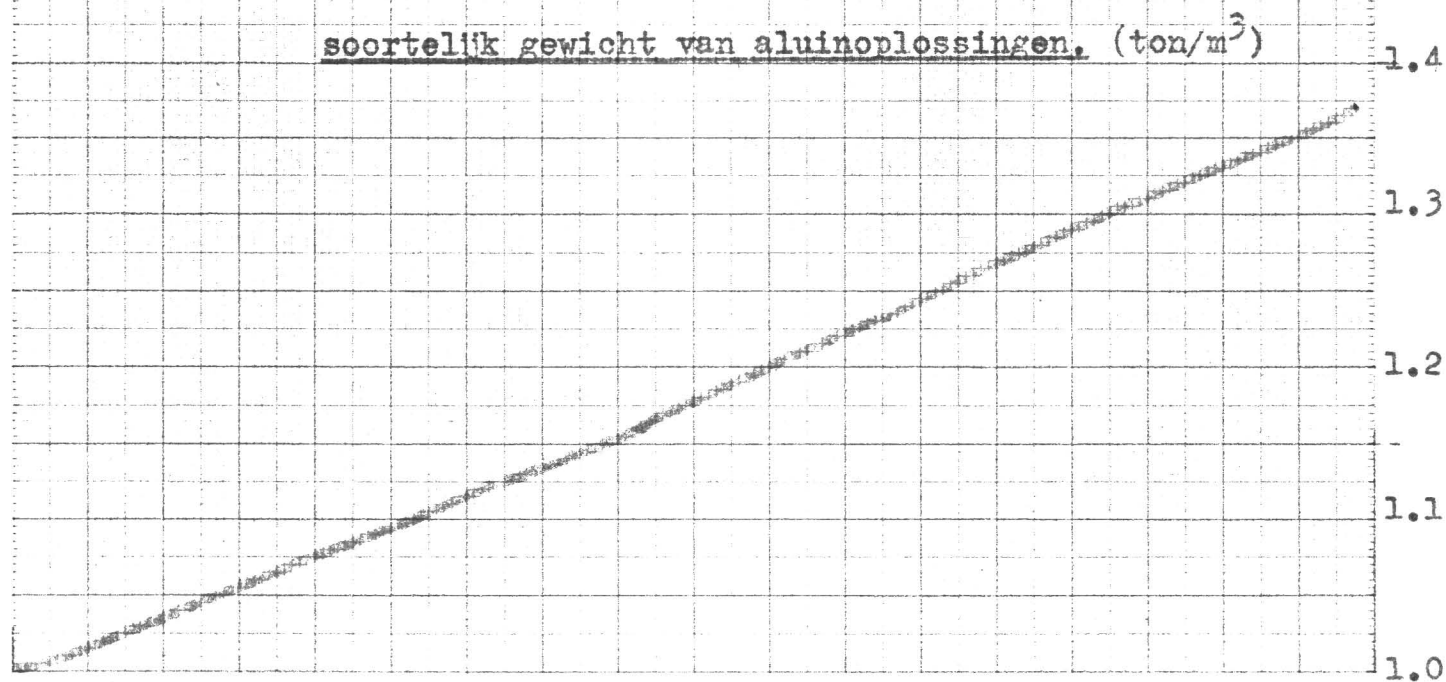
Bij gebrek aan beter nemen we voor de kristallisatiewarmte de (negatieve) waarde van de oploswarmte.

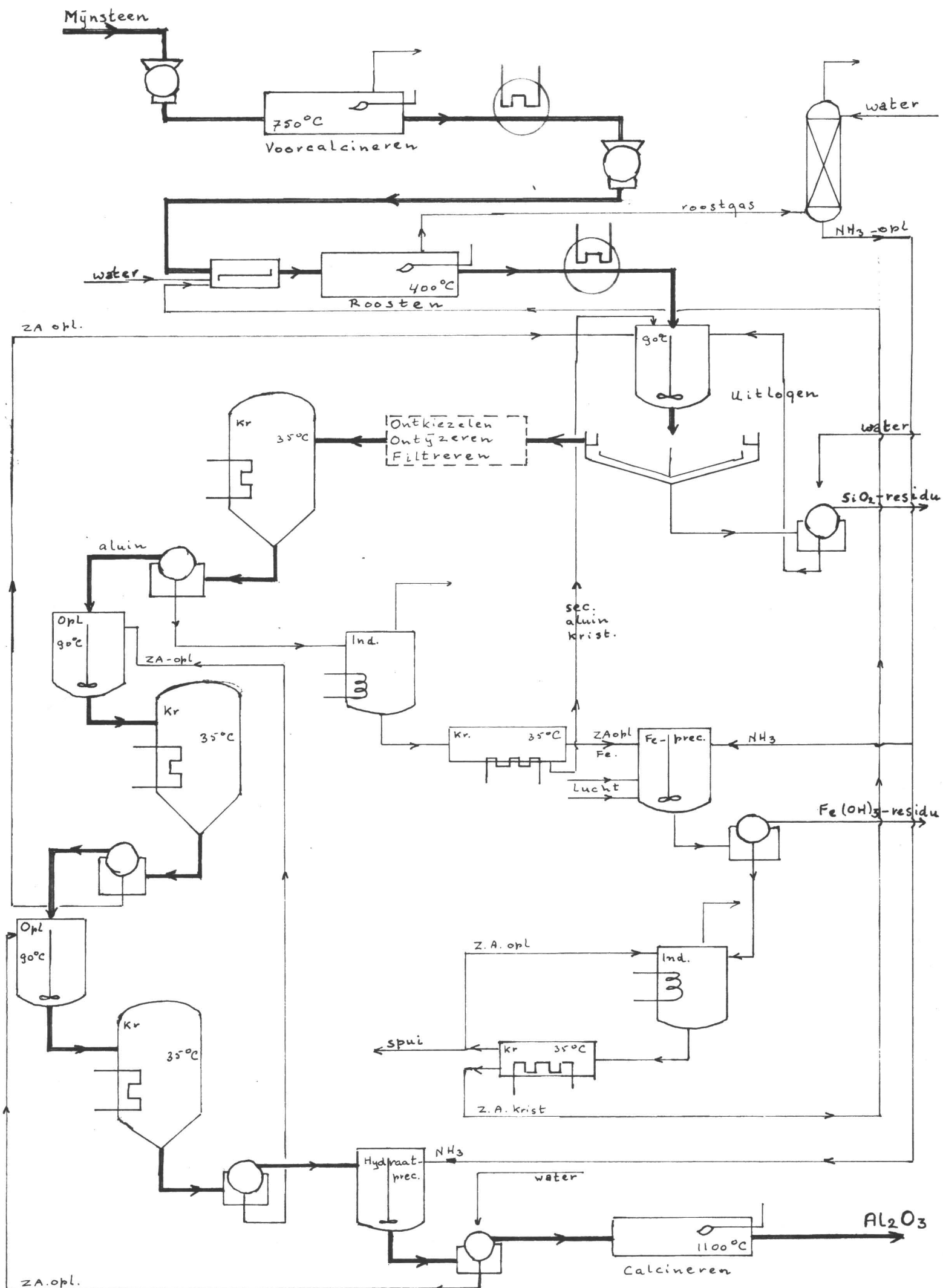
Omgerekend is dit 88,3 kJ/kg aluin.12 aq.

soortelijke warmte van aluinoplossingen. (kJ/kg °C)



soortelijk gewicht van aluinoplossingen. (ton/m³)





VII. Berekening apparatuur.

De derde kristallisatietrap.

De oorspronkelijke opzet was om de kristallisatie uit te voeren in z.g. Oslo-kristallisatoren met koeling tot 35°C d.m.v. oppervlaktewater; daarop is ook de massabalans op pag 18 e.v. gebaseerd. Gezien de grote hoeveelheid warmte die moet worden afgevoerd ware het wellicht beter geweest om vacuumkristallisatoren in te schakelen.

In de volgende berekeningen is toch de oorspronkelijke opzet gehandhaafd.

De derde kristallisatietrap wordt gevoed met 332 ton/hr aluin/ZA-oplossing van 90°C . Na afkoeling tot 35°C kristalliseert daaruit 139 ton aluin. 12 aq; de moederloog bevat nog ca. 13% van het aluin en alle ZA (10% van de voeding) en wordt geretourneerd naar de tweede kristallisatietrap.

(zie ook de berekeningen over het kristallisatierendement op pag 23 e.v.)

Om deze hoeveelheden te kunnen verwerken wordt gedacht aan 10 parallel werkende kristallisatoren.

Principe van de kristallisator.

De voeding wordt gemengd met moederloog daar de oplossing anders te sterk oververzadigd wordt met het gevaar van kristalafzetting in de koeler. Na afkoeling wordt de nu oververzadigde oplossing onder in de kristallisator in-gevoerd, waar zich reeds aluinkristallen bevinden. In de opstijgende vloeistof groeien de kristallen aan; de grote bezinken, alleen de zeer kleine komen in de overloop terecht (afhankelijk van de vloeistofsnelheid in de kristallisator).

Berekeningen.

Voor de verblijftijd van de vloeistof in de kristallisator is 15 min = 0,25 uur aangenomen.

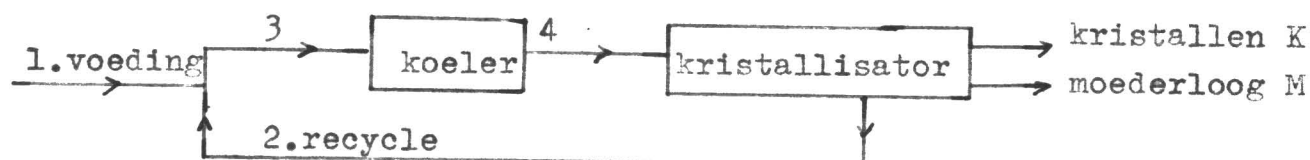
Het volume van de gecirculeerde moederloog is gesteld op 5 x het volume van de voeding.

vacuum
krist.

aan
lab
proces
aan proces
re kristall.

depte i herte
kristallisatie toe
om Re getu te hale

De massabalans wordt dan:



stofstroom	1	2	3 en 4	K	M
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	8,4	8,5	16,9	7,3	1,1
ZA	3,3	25,5	28,8	-.-	3,3
water	21,5	115,0	136,5	6,6	14,9
totaal(ton/hr)	33,2	149,0	182,2	13,9	19,3
s.g.(ton/m ³)	1,365	1,23	1,255	1,64	1,23
ϕ_v (m ³ /hr)	24,2	121	145,2	8,5	15,7

Het kristallisatorvolume:

de opwaartse volumestroom in de kristallisator is 121 m³/hr.
Met een verblijftijd van 0,25 uur volgt hieruit een benodigd volume van 30,3 m³.

Hier moet nog een bedrag bijgeteld worden voor de in de kristallisator aanwezige kristallen; hiervoor is ca. 1,5 m³ aangenomen.
De vorm en de maten van de kristallisator zijn gegeven op de grote tekening (zie bijlage).

De warmtestromen.

In de kristallisator komt aan kristallisatiewarmte vrij: 88,3 kJ per kg aluin l2aq. (zie pag 27). In totaal dus:

$$13,9 \times 10^3 \times 88,3 = 1,23 \times 10^6 \text{ kJ/hr} = 340 \text{ kW.}$$

We zullen de invoerstroom dus niet tot 35 °C, maar tot een wat lagere temperatuur moeten koelen om deze warmteproductie op te vangen. Deze lagere temperatuur y volgt uit: (soort.warmte invoerstroom is 3,26 kJ/kg°C; zie pag 28)

$$182,2 \times 10^3 \times 3,26 \times (35 - y) = 1,23 \times 10^6$$

waaruit volgt: $y = 33^\circ\text{C}$.

De temperatuur na het mengen van voeding en recycle volgt uit:

(voeding 33,2 ton/hr: $T = 90^\circ\text{C}$; s.w. = 2,96 kJ/kg°C
recycle 149 ,, 35°C ,, 3,34 ,,)

$$T = \frac{33,2 \times 90 \times 2,86 + 149 \times 35 \times 3,34}{182,2 \times 3,26} = 44^\circ\text{C}$$

In de koeler moet de invoerstroom dus gekoeld worden van 44°C tot 33°C.

De hoeveelheid warmte die hiervoor moet worden afgevoerd is:

$$182,2 \times 10^3 \times 3,26 \times (44 - 33) = 6,53 \times 10^6 \text{ kJ/hr} = \underline{1820 \text{ kW.}}$$

De hoeveelheid koelwater en het benodigde koelend oppervlak worden beide bepaald door de temperatuursverhoging van het koelwater.

Gaan we uit van koelwater van 20°C , dan vinden we voor het ongunstigste geval (meestroom):

koelwater eindtemp.	T	ϕ_v m^3/hr	koelend oppervlak $T_{\text{ln.gem}}$	A (m^2)
21	1	1560	17,3	131
22	2	780	16,6	137
24	4	390	15,3	149
26	6	260	13,8	164
28	8	196	12,1	188
30	10	156	10,1	224

We kiezen hieruit een temperatuursverhoging van 6°C , dus:

koelwater: $260 \text{ m}^3/\text{hr}$; eindtemperatuur 26°C .

koelend oppervlak: 164 m^2 .

Berekening koeler.

We willen in de koeler liefst pijpen van 6 m lengte (standaardmaat).

n pijpen, diameter d (m), lengte 6 (m); koelend opp.: $6\eta nd$ (m^2).

voor 164 m^2 dus minstens $164 / 6\eta d$ pijpen.

Laten we nu de aluinoplossing ($145,2 \text{ m}^3/\text{hr}$) door de pijpen stromen dan is de ϕ_v per pijp max. $145,2 \times 6\eta d / 164 = 16,7 d \text{ m}^3/\text{hr}$.

$$\text{Reynolds} = \frac{v \rho d}{\eta} = \frac{4 \phi_v \cdot \rho d}{\pi d^2 \cdot \eta} = \frac{4 \phi_v \rho}{\pi d \eta}$$

Nu is:

$$\rho = 1,255 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$$

dus Re is maximaal $3 \cdot 10^3$

voor een volledig turbulente stroming is minstens een Re van $5 \cdot 10^3$ nodig, zodat het niet mogelijk is om de aluinoplossing door de pijpen te laten stromen bij de gedane aannamen.

We staan dan voor de keus om of de aluinoplossing om de pijpen te laten stromen, of om een langere koeler (of eventueel twee koelers) te gebruiken.

We kiezen voor de eerste oplossing.

Door de pijpen stroomt dan $260 \text{ m}^3/\text{hr}$ koelwater en $Re > 10^4$ zodat de stroming in de pijpen in ieder geval turbulent is. De stroming om de pijpen zal, wanneer tenminste enkele keerschotten aangebracht zijn, in ieder geval turbulent zijn. Gebruiken we pijpen met een inw.diameter van 25 mm dan wordt het benodigde aantal pijpen gegeven door: $n = A/6q_d = 350$ pijpen. Voor de vorm en de maten van de koeler zie de grote tekening (zie bijlage).

VIII/Litteratuur overzicht.

- L1. H. Ginsberg en F. W. Wrigge: "die Tonerde-Aluminium"
2^e druk, 1964.
- L2. H. W. St. Clair e. a. Trans. AIME 159 (1944) 255-266-
- L3. W. R. Seyfried, Trans. AIME 182 (1949) 39-50.
- L4. J. J. G. Verburg, Scriptie Delft 1965.
- L5. idem, Afstudeerverslag Delft 1965.
- L6. C. W. J. van Koppen: De Ingenieur 77 (1964) nr. 13. W. 40 e. v.
- L7. E. Hill en N. Kaplan, JACS LX (1938) 550-554.

Het ternair diagram Al-sulfaat, NH_4 -sulfaat, water (pag) werd gedeeltelijk ontleend aan L7.

Het werd verder geconstrueerd m. b. v. de oplosbaarheidsgegevens uit Int. Crit. T. deel IV.

