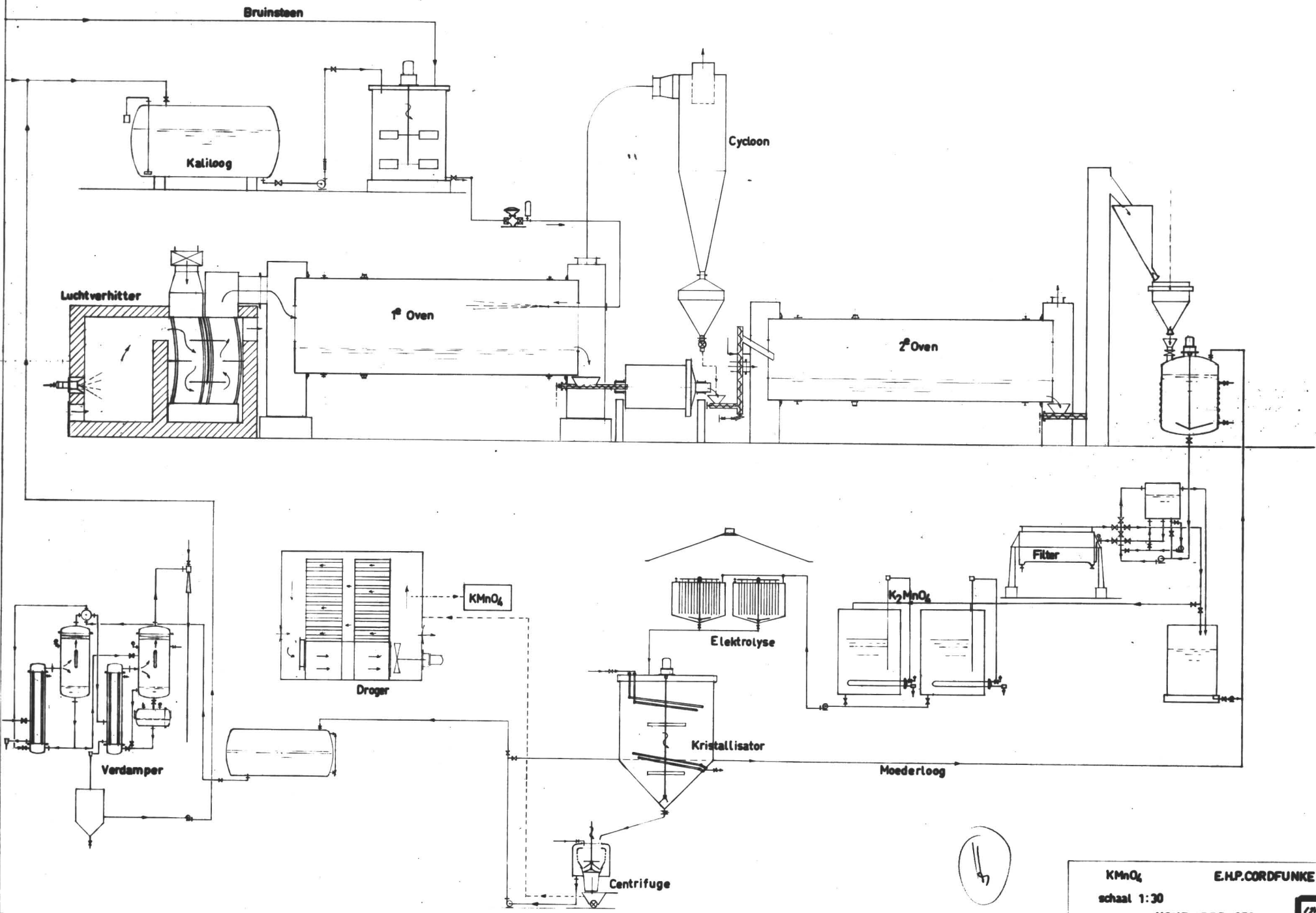


De technische bereiding van kaliumpermanganaat.

E.H.P. Cordfunke  
Stadhoudersplein 10<sup>d</sup>  
Rotterdam

november 1958



1718

E.H.P. Cordfunke

KMnO<sub>4</sub>

Theoretisch goed uitgeslacht schema, dat echter mank gaat aan totaal gebreke aan technische achtergrond.

Illustraties daarvan:

p. 8. deeltgrootte hier en elders <sup>(p.15)</sup> niet genoemd, leest steen de wijze van verrijzen ervan behoudelijke omschreven.

p. 9. verblijftijd is zo niet te regelen

p. 10/24. Afsnijding H<sub>2</sub>?

p. 11 (9, 17, 18) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gehalte, hoeveelheid moederloof naar spui en sterkte termijn kunnen geen anafhenklijke processies zijn.

p. 16. Molen: als op pag 8.

p. 18. balans onjuist [v.g.l. KOH en H<sub>2</sub>O]

p. 21 verdemper heeft 3 uitgaande stromen. Hoe moet de vaste stof eruit?

p. 22 enz. Mergens wijze van verwarmen e.g. koelen gegeven.

p. 24. potentiaalverliezen verwaarloosd.

p. 26. Hoe moet vaste stof met electrolyse cel. Hoe proces niet ~~aan~~ anders geregeld worden?

Berekening droger: p. 29: T<sub>s</sub> steeds constant?

p. 30: Ruikt hoeveelheid berekening?

p. Deze gekoppeld aan recycle i.v.m. thermisch rendement?



## Inhoud.

1. Eigenschappen en toepassingen.
2. Overzicht bereidingsmethoden.
3. Grondstoffen; plaats, grootte en veiligheid van de fabriek.
4. De chemie van het proces.
5. Beschrijving van het proces.
6. Berekening van reactiewarmten.
7. Materiaalbalans.
8. Energiebalans.
9. Berekening van de droger.
10. Literatuur.

1.            Eigenschappen en toepassingen.

In 1659 nam J.R. Glauber waar, dat bij smelten van bruinsteen met salpeter een groene massa ontstaat waarvan de oplossing in water eerst groen gekleurd is, maar bij verdunnen van blauw, naar rood omslaat tot tenslotte een volledige ontkleuring optreedt. Scheele, die dit in 1781 eveneens waarnam, noemde deze stof "mineraal kameleon". Omstreeks 1830 vonden Mitscherlich en zijn leerling Aschoff voor deze verschijnselen de verklaring, waarbij zij aan de groene verbinding, kalium manganfaat, de formule  $K_2MnO_4$  gaven en aan de paarse verbinding, kalium permanganfaat, de formule  $KMnO_4$  (1). Duidelijk zagen zij in, dat het verschil tussen deze verbindingen een verschil in oxidatietrap is. Zo verkregen ze uit  $KMnO_4$  door reductie met alcohol  $K_2MnO_4$ .

De betekenis van kaliumpermanganfaat als sterk oxidatiemiddel werd overigens spoedig algemeen ingezien. Omstreeks 1860 reeds werd kaliumpermanganfaat op technische schaal gemaakt. Tot de eerste fabrikanten behoren de firma H.B. Condy (1862) te Londen en de "Chemische Fabrik Heufeld" in Beieren.

Het proces, volgens hetwelk  $KMnO_4$  werd verkregen, bestond uit het koken van een  $K_2MnO_4$ -oplossing:



Dit proces heeft men later gewijzigd.

Kaliumpermanganfaat is een paarse, kristallijne stof (s.g. = 2,710), tamelijk goed oplosbaar in water. De oplosbaarheid in g  $KMnO_4$  per 100 g water bedraagt (1):

10°C	4,4
20°C	6,51
30°C	9,06
70°C	28,6

Voorts is  $\text{KMnO}_4$  oplosbaar in aceton en pyridine. De stof heeft geen smeltpunt, daar bij ongeveer  $200^\circ\text{C}$  ontleding onder sterke warmteontwikkeling plaats vindt:



Door de sterk exotherme ontleding bestaat er kans op explosies, speciaal bij contact met organische stoffen.

Oorspronkelijk dacht men dat  $\text{KMnO}_4$  niet giftig was; de laatste tijd is men tot de overtuiging gekomen, dat  $\text{KMnO}_4$  wel degelijk giftig is en zelfs, mits in voldoende grote concentratie, dodelijk kan zijn (2).

De toepassingen van  $\text{KMnO}_4$  berusten voornamelijk op de sterk oxiderende werking ervan (1, 3).

De voornaamste toepassing is voor de bereiding van sacharine (ca 30%), een organische zoetstof, die een belangrijk vervangsmiddel voor suiker is, o.a. voor diabetici.

Voorts zijn er nog vele andere toepassingen, zoals bij de bereiding van benzoëzuur, het bleken van textiel, stro en oliën. Andere toepassingen liggen op pharmaceutisch terrein (desinfectie), op chemisch-analytisch gebied of op het gebied van waterzuivering.

## 2.            Overzicht bereidingsmethoden.

De bereiding van  $\text{KMnO}_4$  verloopt in twee trappen. De eerste stap is de bereiding van  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  door verhitten van bruinsteen ( $\text{MnO}_2$ ) met KOH:



In het tweede stadium wordt  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  overgevoerd in  $\text{KMnO}_4$ . Zoals reeds vermeld, werd dit in het oudste proces gedaan door koken van een  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ -oplossing. Deze methode werd al vrij snel verlaten. Men

vond nl. dat door het inleiden van  $\text{CO}_2$  in een  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ -oplossing een snelle overvoering van  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  in  $\text{KMnO}_4$  plaats vond:



Het nadeel van dit proces is dat slechts  $\frac{2}{3}$  van het manganaat in permanganaat wordt overgevoerd. Weliswaar wordt het  $\text{MnO}_2$  weer in het proces teruggevoerd, maar toch zou het voordeel hebben het manganaat volledig in permanganaat over te voeren. Dit werd verwezenlijkt in het proces, waarbij chloor in de manganaat-oplossing wordt geleid:



Het nadeel van dit proces is het werken met chloor; men heeft dit nadeel in de praktijk zo sterk gevoeld, dat men toch op de eerste methode is teruggekomen. Bovendien ontstaat bij (b)  $\text{KCl}$ , dat niet als  $\text{KOH}$  terug te winnen is, zoals  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bij het eerste proces.

In Duitsland had men intussen een electrolytisch proces ontwikkeld, waarbij een manganaatoplossing bij ca  $50^\circ\text{C}$  werd geëlektrolyseerd met een diafragma in de oplossing (1884)



Door het kiezen van een grotere kathodische stroomdichtheid kan men het gebruik van een diafragma vermijden (1911).

Dit proces, na enige verbeteringen die in de loop der jaren zijn gevonden, is eigenlijk het enige proces, volgens hetwelk thans  $\text{KMnO}_4$  wordt gemaakt.

Wel zijn nog andere oxidatiemiddelen voorgesteld om  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  over te voeren in  $\text{KMnO}_4$ , zoals bijv. ozon, maar dit is economisch niet uitvoerbaar.

Volledigheidshalve zij opgemerkt dat men al voor de tweede wereldoorlog bezig is geweest  $\text{KMnO}_4$  direct, dus in één trap te maken en wel uit ferromangaan, een legering van mangaan en ijzer (70 - 80% Mn en minder dan 0,3% C). Door anodisch oplossen van het mangaan verkrijgt men  $\text{KMnO}_4$ . Het proces blijkt nog

steeds niet uitvoerbaar in de techniek o.a. door het grote stroomverbruik (1).

Economisch gezien is  $\text{KMnO}_4$  interessant. De meeste producenten maken het voor eigen gebruik en verkopen de rest, zoals bijv. de firma Ketjen te Amsterdam. Een economische productie blijkt moeilijk te zijn; het gehele proces door heeft men te maken met ontledingen, zodat een zorgvuldige contrôle op de omstandigheden een eerste vereiste is.

De vraag naar  $\text{KMnO}_4$  is vrij constant en beperkt, daar men indien enigszins mogelijk, liever het goedkopere  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  neemt.

De prijs van  $\text{KMnO}_4$  is vooral de laatste 10 jaar aan weinig veranderingen onderhevig geweest. Hieronder volgt een overzicht van de prijs van  $\text{KMnO}_4$  in de U.S.A., uitgedrukt in dollar per pond (4):

1919	2,54
1927	0,084
1936 - 1940	0,185
1951 - 1955	0,225
1956	0,26

Vlak voor de tweede wereldoorlog bedroeg de wereldproductie aan  $\text{KMnO}_4$  10.000 - 12.000 ton per jaar; deze hoeveelheid werd door slechts enkele fabrieken geleverd. De voornaamste producent was de I.G. Farben te Bitterfeld, met een productie van 7 ton per dag (5).

Na de tweede wereldoorlog werden enige, wat kleinere, fabrieken opgericht. Momenteel zijn de producenten:

1. Rhône - Poulenc (Frankrijk); 3 - 5 ton/dag
2. Fa. Boots (Engeland); 6 ton/dag
3. Carus Chemical Co., La Salle (Ill.), U.S.A.; 10 ton/dag
4. Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V. te Amsterdam; 7 ton/dag.

*Totaal 22 of  
7 fabrieken wereld*

Van de I.G.-fabriek te Bitterfeld is niets bekend, daar deze fabriek in de oost-zône van Duitsland ligt. Sinds enige jaren is men bezig fabrieken in India en Japan op te richten.

3. Grondstoffen; plaats, grootte en veiligheid van de fabriek.

De grondstoffen voor de bereiding van  $\text{KMnO}_4$  zijn mangaandioxide  $\text{MnO}_2$  (bruinsteen) en  $\text{KOH}$ , dat als 50% loog in de handel is.

Het  $\text{MnO}_2$  komt in de natuur voor. Al naar de vindplaats verschilt het  $\text{MnO}_2$ -gehalte en de kwaliteit (hardheid en porositeit). Voor de bereiding van  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  is erts met een hoog  $\text{MnO}_2$ -gehalte ( $> 82\%$ ) noodzakelijk. De verontreinigingen zijn vnl.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Vooral het  $\text{SiO}_2$  hiervan reageert met  $\text{KOH}$  tot een harde massa (6).

Erts met een hoog  $\text{MnO}_2$ -gehalte (pyrolusiet) wordt gevonden in Egypte, Java, India, Marocco, West- en Zuid-Afrika. Het pyrolusiet uit Marocco (88%  $\text{MnO}_2$ ) wordt veel gevraagd.

Voor een goede ontsluiting moet het pyrolusiet zeer fijn gemalen worden (160 mesh). Dit malen moet nat gebeuren omdat fijn  $\text{MnO}_2$ -stof de longen aantast.

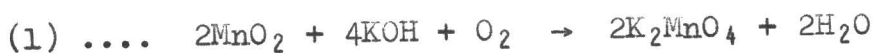
De productie van de  $\text{KMnO}_4$ -fabrieken ligt tussen de 3 en 10 ton per dag. Mede gezien de vrijwel constante, betrekkelijk geringe behoefte aan  $\text{KMnO}_4$  werd besloten tot een productie van 5 ton per dag. De plaats van de fabriek dient zo gekozen te worden, dat een goede aanvoer van de grondstoffen mogelijk is, bijv. aan een rivier.

Speciale voorzorgen moeten in de fabriek getroffen worden i.v.b. met het werken met de sterke alkalische oplossingen. Zo is bijv. een dagelijks bad voor de arbeiders gewenst.

4. De Chemie van het proces.

De technische bereiding van  $\text{KMnO}_4$  wordt reeds lang toegepast, zoals vermeld. De procesomstandigheden zijn experimenteel gevonden, zonder dat men voor diverse omstandigheden een afdoende verklaring kon vinden. Pas de laatste jaren is men achter het reactie verloop gekomen. Dit is de reden, dat in het onderstaande hierover iets wordt vermeld.

De bereiding van  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  voerde men steeds uit in twee trappen (1). In de eerste trap werd  $\text{MnO}_2$  met KOH in tegenwoordigheid van lucht ( $\text{O}_2$ ) omgezet tot  $\text{K}_2\text{MnO}_4$



De vorming van  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  begint bij ongeveer  $200^\circ\text{C}$  en stopt bij ongeveer  $300^\circ\text{C}$ . Men nam aan dat het bij de reactie vrijkomende  $\text{H}_2\text{O}$  gebonden werd tot  $\text{KOH} \cdot 2\text{aq}$ . Door deze hydraatvorming treedt een koekvorming op, die een verder doordringen van  $\text{O}_2$  in de massa verhindert. Bij ongeveer  $300^\circ\text{C}$  ontleedt het hydraat; het vrijkomende water werkt dan echter de vorming van  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  tegen omdat de evenwichtsconstante immers is:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}}$$

Bovendien zou het  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  met  $\text{H}_2\text{O}$  ontleden volgens:



Men komt dan ook niet verder dan hoogstens 50 - 60%  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

Men voerde nu het proces als volgt uit.

Bij  $250^\circ\text{C}$  liet men  $\text{MnO}_2$  en KOH reageren. De ontstane, harde massa werd gemalen en in een tweede oven met lucht verhit op  $500 - 600^\circ\text{C}$ . In deze tweede oven werd stoom ingevoerd, overeenkomend, naar men aannam, met de evenwichts  $\text{H}_2\text{O}$ -spanning van reactie (1); men kwam nu op een opbrengst van ongeveer 70%  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

De eerste, die wees op de invloed van de  $p_{H_2O}$  op de opbrengst aan  $K_2MnO_4$  was Klonowski, die in zijn proefschrift (7) tevens wees op de invloed van de deeltjesgrootte van  $MnO_2$  op de opbrengst.

Schlesinger e.a. (8) hebben op het werk van Klonowski voortgebouwd. Behalve de invloed van de temperatuur en de  $p_{H_2O}$  op het omzettingsrendement onderzochten zij de invloed van de molverhouding ( $KOH$  op  $MnO_2$ ) op de opbrengst aan  $K_2MnO_4$ . Theoretisch is op één mol  $MnO_2$  twee mol  $KOH$  nodig. Zij vonden echter dat de beste verhouding 2,3 mol  $KOH$  per mol  $MnO_2$  is.

In 1946 publiceerde Auz (9) een artikel, waarin hij een nieuwe waardigheid van mangaan naar voren bracht; dit vijfwaardige mangaan was voordien onbekend. Dit heeft geleid tot onderzoeken, waarbij is komen vast te staan dat bij de manganaatbereiding in eerste instantie  $K_3MnO_4$  ontstaat (10):



$K_3MnO_4$  is een helderblauwe stof, die met  $H_2O$  direct ontleedt:



Echter, in tegenwoordigheid van vochtige  $O_2$  verloopt boven  $200^\circ C$  de volgende reactie:

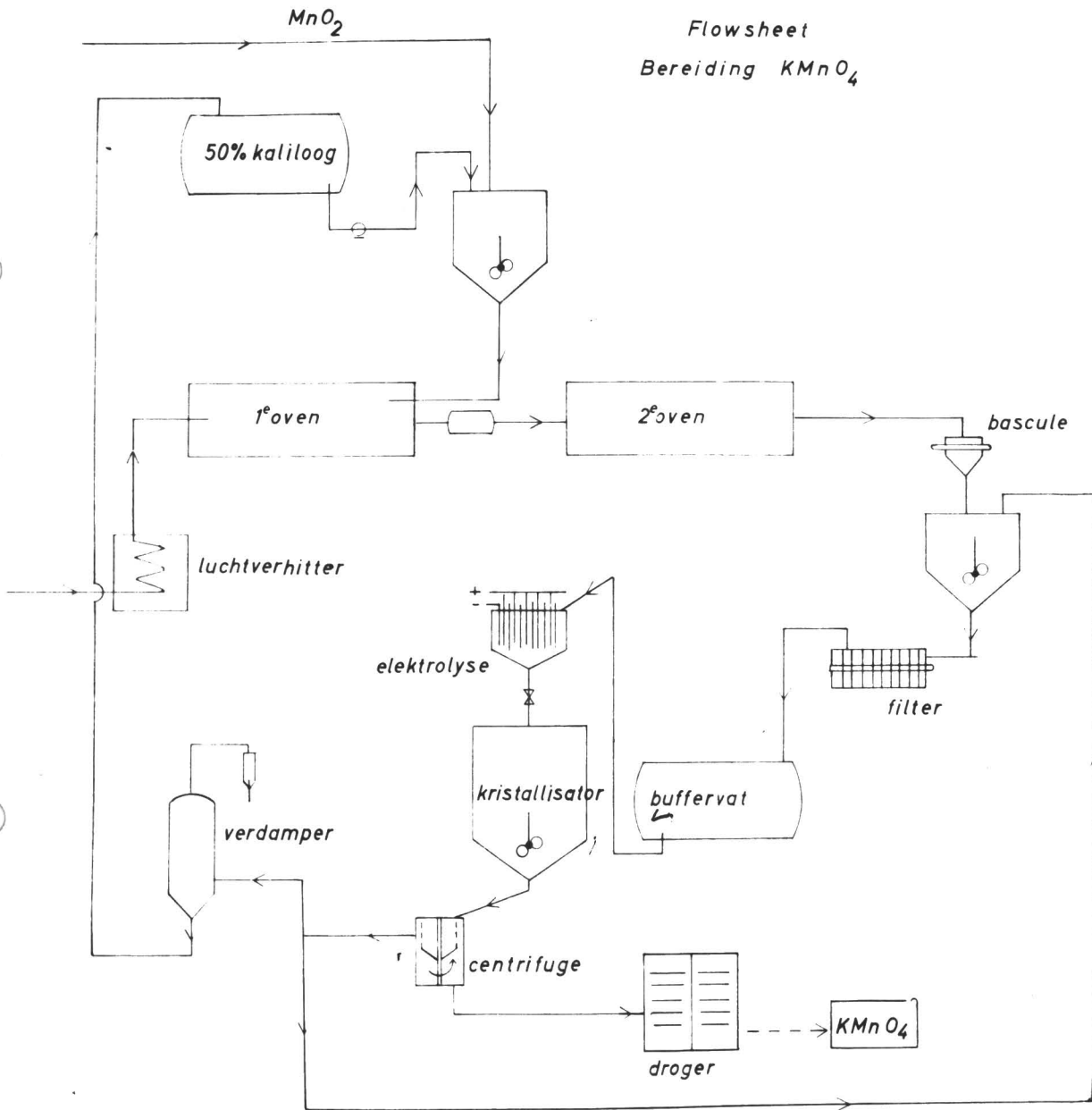


Dit nu verklaart de experimenteel gevondenomstandigheden van de technische manganaatbereiding. In de eerste oven wordt bij  $250 - 300^\circ C$  het water verdreven; er ontstaat  $K_3MnO_4$ , naast wat  $K_2MnO_4$ , door ontleding gevormd. In de tweede oven ontstaat bij goed gekozen vochtigheid uit  $K_3MnO_4$  het  $K_2MnO_4$ .

Nog een enkele opmerking moet gemaakt worden over de houdbaarheid van  $K_2MnO_4$ - en  $KMnO_4$ -oplossingen.

Een  $K_2MnO_4$ -oplossing is alleen dan gedurende geruime tijd houdbaar als de oplossing alkalisch is ( $> 2$  molair  $KOH$ ) (11).

Flowsheet  
Bereiding  $KMnO_4$



Echter  $\text{MnO}_2$  werkt zowel bij  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  als bij  $\text{KMnO}_4$  katalytisch op de ontleding, zodat een eerste vereiste voor de houdbaarheid de afwezigheid van  $\text{MnO}_2$  is.

De reacties volgens welke  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  kan ontleden, zijn afhankelijk van de loogconcentratie en temperatuur:



Ook  $\text{KMnO}_4$  ontleedt in alkalisch milieu volgens



Voor een goede procescontrôle is de analyse van mengsels van mangaan- en permanganaat nodig. Allereerst bepaalt men de som door reductie tot  $\text{Mn}^{ii}$  in zuur milieu. De tweede stap, de bepaling van één van de componenten geeft echter moeilijkheden. De overvoering van de ene component in de andere (bijv.  $\text{MnO}_4' \rightarrow \text{MnO}_4''$ ) is niet nauwkeurig t.o.v.  $\text{O}_2$ -verlies in alkalisch milieu, zoals reeds is vermeld.

Ook het onttrekken van mangaan uit de oplossing d.m.v. het onoplosbare  $\text{BaMnO}_4$  gaat niet goed door de matige onoplosbaarheid van dit zout.

Den Boef (11) heeft als beste methode aangegeven een analyse langs spectrofotometrische weg. De extinctie moet dan bij twee golflengten worden gemeten.

## 5. Beschrijving van het proces.

De grondstoffen, 50 % kaliloog en natgemalen pyrolusiet ( $\text{MnO}_2$ ), worden goed gemengd in een mengvat. De verkregen slurry wordt met behulp van een slurry pomp naar de eerste oven gevoerd en met perslucht in deze oven gespoten. Hete lucht uit een luchtverhitter verdampt hierbij in tegenstroom het overtollige water, waarbij tevens reactie optreedt. Het voordeel van deze uitvoering

is een goed contact tussen de reagerende stoffen en de lucht.  
De optredende reacties zijn:



De temperatuur in de oven bedraagt 250°C.

De vaste deeltjes vallen achter in de oven en bewegen zich naar voren door afschuiving. Deze voorgaande beweging is in gelijkstroom met de hete lucht; oververhitting wordt hiermee vermeden.

De oven is horizontaal en maakt enige omwentelingen per minuut; de verblijftijd van de deeltjes in de oven is hiermee te regelen.

Het product uit de eerste oven wordt gemalen met een kogelmolen. De afgewerkte lucht wordt van meegevoerd stof bevrijd door middel van een cycloon. Het gemalen product, waarbij het stof uit de cycloon, komt vervolgens in de tweede oven. In deze oven kan een juiste vochtigheid m.b.v. stoom worden ingesteld, waarbij de volgende reactie optreedt.



Tevens vindt nog de volgende reactie plaats:



Ook hier levert de hete lucht de warmte en de zuurstof voor de reacties. De temperatuur in deze oven bedraagt 220 - 250°C.

Het reactieproduct, bestaande uit  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  en uit niet ontsloten  $\text{MnO}_2$ , KOH en onzuiverheden, zoals  $\text{SiO}_2$ , wordt opgelost in de z.g. extractieloog, afkomstig van de  $\text{KMnO}_4$ -kristallisatie en waswater van de filterpersen. Deze hoeveelheden worden zo gekozen dat de oplossing ongeveer 130 g  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  per liter bevat (en) ongeveer 2 N aan loog is, hetgeen voor de elektrolyse vereist is.

hoe  
ker?  
dat.

De extractie vaten worden gevuld met de vereiste hoeveelheid loog, waarna de op te lossen vaste stof d.m.v. een bascule wordt afgewogen en in vaten wordt gestort. De oplossing wordt onder roeren verwarmd tot 60°C en vervolgens gefiltreerd met een sweet-

Zie  
p. 24

Onderdruk  
in de cellen.  
lek?

landfilter, waarvan de doeken van PVC zijn. Het filtreren dient vnl. om het  $MnO_2$  kwijt te raken, omdat  $MnO_2$  katalytisch de ontleding van  $K_2MnO_4$ - en  $KMnO_4$ -oplossingen versneld. De filterkoek wordt uitgewassen en het waswater opgeslagen in buffervaten, waarna het gemengd met moederloog van de  $KMnO_4$ -kristallisatie gebruikt wordt voor het oplossen van  $K_2MnO_4$ .

De gefiltreerde oplossing wordt in buffertanks opgeslagen. De tijd, nodig voor de elektrolyse, bedraagt 11 uur. Om de 12 uur worden de elektrolyse cellen gevuld met de manganaatoplossing uit de buffertanks. De beste temperatuur voor de elektrolyse is  $55^{\circ}C$ ; de oplossing komt dan ook de elektrolyse cellen in met een temperatuur van  $60^{\circ}C$ . Gedurende de elektrolyse verdampt er water uit de oplossing, die daardoor afkoelt. Echter een deel van de stroom wordt omgezet in warmte. Het blijkt dan ook, dat de temperatuur van de oplossing tijdens de elektrolyse slechts enkele graden daalt.

De vergelijking van de reactie, die optreedt tijdens de elektrolyse is:



De, bij de elektrolyse vrijkomende waterstof, wordt met een ventilator afgezogen. Hierbij moet men rekening houden met de onderste explosiegrens, die bij een  $H_2$ -lucht mengsel bij 4% ligt.

De oxidatie van  $K_2MnO_4$  vindt plaats aan plaatvormige nikkel-anoden. Als kathode neemt men meestal ijzeren staven. De stroomdichtheid aan de anode bedraagt 1 A/dm<sup>2</sup>. Men moet een zo veel grotere kathodische stroomdichtheid nemen om reductie aan de kathode te verhinderen. Zou men nl. een lagere stroomdichtheid aan de kathode nemen, dan zou atomaire waterstof ontstaan, die reducerend werkt op het ontstane  $KMnO_4$ .

Het omzettingsrendement bedraagt 90% en het stroomrendement 70%. De gelijkspanning nodig voor de elektrolyse kan men met gelijkrichters verkrijgen. De badspanning bedraagt 2,5 V, zodat

Stroom?

Zie ook pag 9  
dear is de hooftk.  
moederloop el  
vond geleigd op  
andere wijze.

Zie p 17-18

Rest weggevoeren?  
Is hiermee een redelijke  
verhandeling verkregen  
t.a.v. veranderingen in  
de moederloop.

men de cellen in serie schakelt op de spanning, afkomstig van de gelijkrichters (bijv. 100 V).

Na afloop van de elektrolyse wordt de inhoud van de cellen in een kristallisator gekoeld tot ongeveer 25°C; hierbij kristalliseert  $\text{KMnO}_4$  uit. Een centrifuge scheidt de  $\text{KMnO}_4$ -kristallen vervolgens van de moederloog, waarna de kristallen "afgedekt" worden met water. Hierin lost echter ook permanganaat op, zodat deze vloeistof bij de moederloog gevoegd wordt.

De natte permanganaat kristallen worden in een platen-droger geschept en bij een temperatuur van ongeveer 90°C gedroogd. De droogtemperatuur mag niet te hoog gekozen worden i.v.b. met ontleding. Het gedroogde product wordt verpakt in ijzeren vaten, die 150 kg  $\text{KMnO}_4$  kunnen bevatten.

De moederloog wordt gedeeltelijk teruggevoerd in het proces, om, gemengd met waswater van de filterpersen, dienst te doen als oplosmiddel voor het  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . De hoeveelheid moederloog die teruggevoerd moet worden, kan men berekenen op grond van een  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -balans.

Tijdens het gehele proces wordt nl.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gevormd door contact van de sterke loog met de lucht. Men voert nu zoveel  $\text{K}_2\text{CO}_3$  met de moederloog af, als in 12 uur in het proces gevormd wordt. Deze hoeveelheid moederloog wordt in een double-effect verdamper ingedampt tot 50% loog en teruggevoerd in het proces. Tijdens het verdampen ontleedt het  $\text{KMnO}_4$ :



In de eerste trap wordt de moederloog ingedampt tot 40% KOH; het geprecipiteerde  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  wordt verwijderd met een zoutafscheider, waarna de indamping wordt voortgezet tot 50% KOH, waarbij zich  $\text{K}_2\text{CO}_3$  afscheidt (12). De afgescheiden hoeveelheden  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  en  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kan men weer benutten. Zo kan men  $\text{K}_2\text{CO}_3$  omzetten in KOH, volgens:



Het  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  kan men in het proces terugvoeren.

Het gehele proces door werkt men met sterke loogoplossingen; dit

legt een beperking op aan de materiaalkeuze. Als constructie-materiaal komt in aanmerking roestvrij staal (18% Cr; 8% Ni); of een roestvrij staal, dat behalve 18% Cr en 8% Ni nog Mo bevat (ca 2%).

## 6. Berekening van reactiewarmten.

Bij de reacties, die in het proces optreden, heeft men **steeds** te maken met reactiewarmten, die vaak niet onbelangrijk zijn. Bij de berekening van een warmtebelans, bijv. over de ovens, moet hiermede rekening worden gehouden. Hieronder zal getracht worden de reactiewarmten van de belangrijkste reacties te berekenen, waarbij gebruik is gemaakt van gegevens, ontleend aan Perry (13).

Niet alle gegevens zijn echter bekend; waar nodig moest een schatting gemaakt worden op grond van gegevens van analoge verbindingen. Van een verbinding als  $K_3MnO_4$  bijv. zijn geen gegevens bekend over soortelijke warmte, enthalpie e.d.; deze verbinding is immers nog slechts kort bekend.

De gegevens over deze verbinding werden daarom geschat door vergelijk met verbindingen als  $K_3PO_4$  of  $K_3AsO_4$ .

In onderstaande tabel zijn vermeld de enthalpieën en de soortelijke warmten bij 25°C (onder standaarddruk).

Met behulp van de vergelijking:

$$\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298^{\circ}} = \int_{298}^T C_{pd}dT$$

Zijn de enthalpieën berekend bij 250°C (523°K), de temperatuur, waarbij de reacties in de ovens plaats vinden.

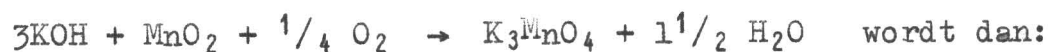
remitt over  
traject waardenveld.

	$\Delta H^{\circ}_{298^{\circ}} \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$	$C_p^{\circ} \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}^{\circ}\text{K}} \right)$	$\Delta H^{\circ}_{523^{\circ}} \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$
MnO <sub>2</sub>	- 124,5	0,013	- 121,6
KMnO <sub>4</sub>	- 194,4	0,028	- 188,1
K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	- 280 *	0,04 *	- 271
K <sub>3</sub> MnO <sub>4</sub>	- 350 *	0,05 *	- 339
KOH	- 101,8	0,011	- 99,3
H <sub>2</sub> O <sub>G</sub>	- 57,8	0,0082	- 55,95
O <sub>2G</sub>	0	0,0083	+ 1,87

(\*) = geschatte waarde)

De vormingswarmten  $\left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$  van de verbindingen zijn nu te berekenen.

De vormingswarmte van K<sub>3</sub>MnO<sub>4</sub> volgens de vergelijking:



$$- \left( H_{\text{K}_3\text{MnO}_4} + 1\frac{1}{2} H_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{4} H_{\text{O}_2} - H_{\text{MnO}_2} - 3H_{\text{KOH}} \right) =$$

$$= + 3,8 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} .$$

Op dezelfde wijze berekend, vindt men:



-----

7. Materiaalbalans.

Alle hoeveelheden zijn uitgedrukt in kg/h.

Productie 5 ton/dag = 208 kg/h.

Molverhouding KOH/MnO<sub>2</sub> = 2,3, d.w.z. 129 kg KOH op 87 kg MnO<sub>2</sub>.

Het totaal MnO<sub>2</sub>-rendement bedraagt 85%, dus uitgaan van 138,4 kg/h MnO<sub>2</sub>. *(100 mesh)*

Pyrolusiet (88% MnO<sub>2</sub>) invoeren ~~als slurry~~ met 20% water; KOH als 50% loog.

*deels gespitst*

*het peroxide  
(lees)*

Mengvat:

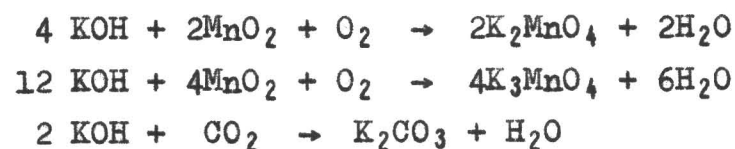
in:  $\frac{100}{88} \cdot 138,4 = 157,3$  pyrolusiet  
39,3 H<sub>2</sub>O

$\frac{129}{87} \cdot 138,4 = 205$  KOH  
205 H<sub>2</sub>O

uit: 138,4 MnO<sub>2</sub>  
205 KOH  
244,3 H<sub>2</sub>O  
18,9 onzuiverheden uit pyrolusiet.

Eerste oven:

Hierin verloopende volgende reacties:



Bij een MnO<sub>2</sub>-rendement in deze oven van 80% en onder aanname dat 1/3 van het omgezette MnO<sub>2</sub> gebruikt wordt voor de eerste

reactie kan men met behulp van de reactievergelijkingen de ontstane hoeveelheden  $K_2MnO_4$  en  $K_3MnO_4$  berekenen.

in: 138,4  $MnO_2$   
205 KOH  
244,3  $H_2O$   
18,9 onzuiverheden

uit: 27,7  $MnO_2$   
83,5  $K_2MnO_4$   
200  $K_3MnO_4$   
18,9 onzuiverheden

Nodig hiervoor: 188,8 KOH; de rest reageert met  $CO_2$  uit de lucht; dit geeft dan 19,9  $K_2CO_3$ .

Verdampst aan water: 244,3 + tijdens de reacties gevormd water; totaal 269,8  $H_2O$ .

*alle  $H_2O$  is verdampst*

Kogelmolen.

De kogelmolen maalt:

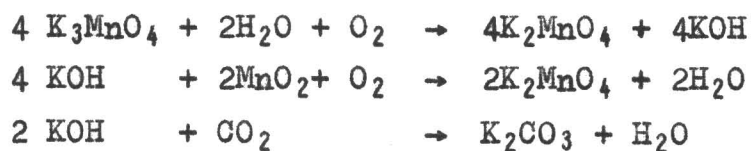
*van  $\phi$  -- tot  $\phi$  -- ?  
waaraan? waaraan kogelmolen?*

*Carbonium  
Anhydrid?*

83,5  $K_2MnO_4$  (23,8%)  
200  $K_3MnO_4$  (57,2%)  
27,7  $MnO_2$  ( 7,9%)  
19,9  $K_2CO_3$  ( 5,7%)  
18,9 onzuiverheden (5,4%)

Tweede oven:

Het gemalen product is de invoer van de tweede oven, waarin de volgende reacties verlopen:



MnO<sub>2</sub> reageert hier tot totaal rendement 90%.

Gevormd 167 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (1e verg.) + 32,1 (2e verg.)

Aan H<sub>2</sub>O gevormd 2,6; nodig voor 1e reactie 7,6, dus toe te voeren 5 H<sub>2</sub>O.

Uit:            13,5 MnO<sub>2</sub>  
                   25,2 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
                   282,6 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>  
                   25    KOH  
                   18,9 onzuiverheden

*CO<sub>2</sub> uit de lucht*

*→ hiervan 3% reaktie te 300°C?  
 Waar komt CO<sub>2</sub> vandaan?  
 1/30 dat is 100 kg/m<sup>3</sup>?  
 0,9 vermindert*

Extractie.

Het mengsel uit de 2e oven wordt opgelost met moederloog van de kristallisatie, gemengd met waswater van het filter. De eindconcentratie aan K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> moet ongeveer 130 kg/m<sup>3</sup> zijn, i.v.m. elektrolyse. De duur van de electrolyse bedraagt (met vullen en schoonmaken van de cellen) 12 uur.

Balans over 12 uur (hoeveelheden in kg, tenzij anders vermeld).

282,6 kg/h K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> oplossen tot conc. 130 kg/m<sup>3</sup>, dan nodig 2,25 m<sup>3</sup>/h extractie loog. In 12 uur dan 12 · 2,25 = 27 m<sup>3</sup>.

Deze extractieloog wordt samengesteld uit moederloog en waswater. De moederloog bevat (in kg/m<sup>3</sup>):

12    K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>  
 15    KMnO<sub>4</sub>  
 41,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
 138,4 KOH  
 1093,1 H<sub>2</sub>O

Hiervan 24,06 m<sup>3</sup>/12 uur. Een deel van de moederloog moet naar de verdamper (om K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> te spuien).

Gevormd 25,2 kg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/uur = 25,2.12 = 302,4  
 achter in filter 51  
251,4

Deze hoeveelheid nu met moederloog verwijderen:  
 253,4 = 41.5.x ; dit geeft: af te voeren 6,06 m<sup>3</sup> moederloog in  
 12 uur. Dan over 24,06 - 6,06 = 18 m<sup>3</sup> moederloog voor de ex-  
 tractie. Voor extractieloog nu aanvullen met waswater.

Waswater bevat (kg/m<sup>3</sup>)      11 KOH  
    9,2 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
    8 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>  
    1002,8 H<sub>2</sub>O

Hiervan x m<sup>3</sup> ; uit balans van K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> volgt:  
 x.8 + 18.12 + 12.282,6 = 27.135,6 , d.w.z. x = 6,9 m<sup>3</sup>.

In extractie vaten:      18 m<sup>3</sup> moederloog; 6,9 m<sup>3</sup> waswater en 12 x  
 de hoeveelheid vaste stof per uur, afkom-  
 stig uit de tweede oven.

Uit:                    2866 KOH  
                          1113 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
                          270 KMnO<sub>4</sub>  
                          3662 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>  
                          162 MnO<sub>2</sub>  
                          227 onzuiverheden  
                          26676 H<sub>2</sub>O

*2440  
426  
2866*

Deze oplossing wordt gefiltreerd.

Sweetlandfilter: / *12 uur balans*

Achter in filter:

162      MnO<sub>2</sub>  
 227      onzuiverheden  
*220*  
426      KOH      *kan niet.*  
 210      K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>  
 108,4      K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
3500      H<sub>2</sub>O

*Balance vult gebekte de  
 Caap*

Uit filter:

*2666*  
~~2440~~      KOH  
 3451      K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>  
 270      KMnO<sub>4</sub>  
 1004      K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
~~108~~  
26625      H<sub>2</sub>O

Deze oplossing gaat naar de elektro-  
 lyse cellen.

Het filter wordt vervolgens uitgewassen;

achter in filter:

Uit aan waswater:

162 MnO<sub>2</sub>

227 onzuiverheden

150 KOH

155 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>

45 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

3500 H<sub>2</sub>O

*2e fase*

76 KOH

63,5 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

55,2 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>

6919 H<sub>2</sub>O

*↑ dit in een waswater*

Electrolysecellen.

De vergelijking van de reactie, die in de electrolyse cellen plaats vindt, is:



Het omzettingsrendement bedraagt 90% en het stroomrendement 70%.

In elektrolyse cellen:

2440 KOH

3451 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>

270 KMnO<sub>4</sub>

1004 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

26625 H<sub>2</sub>O

Gevormd:  $\frac{3451}{197} \cdot 158 \cdot \frac{90}{100} = 2491 \text{ KMnO}_4$

Voortà gevormd: 15,8 H<sub>2</sub>

883 KOH

Verbruikt 283,8 H<sub>2</sub>O

Tevens treedt ontleding op van K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, volgens:



Ontleed 55 K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>

verbruikt 3,35 H<sub>2</sub>O

gevormd: 29,4 KMnO<sub>4</sub>, 20,8 KOH en 8,1 MnO<sub>2</sub>.

Verdampt tijdens elektrolyse: 103,2 H<sub>2</sub>O (zie hfd. B).

Uit elektrolyse cellen:

2790,4	KMnO <sub>4</sub>
3344	KOH
290	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
1004	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
8,1	MnO <sub>2</sub>
26234,6	H <sub>2</sub> O

*met deze MnO<sub>2</sub> bl-ke zitten? zie ook stabiliteit KMnO<sub>4</sub>*

*t=?  
t=50°C*

Deze oplossing gaat naar de kristallisator en vervolgens naar de centrifuge. Na afdekken met H<sub>2</sub>O, bevat de vaste stof:

8,1	MnO <sub>2</sub>
4,0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
2429,4	KMnO <sub>4</sub>
229,3	H <sub>2</sub> O
15	KOH

De moederloog (+ waswater) bevat:

3329	KOH
1000	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
361	KMnO <sub>4</sub>
26300	H <sub>2</sub> O
290	K <sub>2</sub> MnO <sub>n</sub> O <sub>4</sub>

Het s.g. = 1,3; V = 24,06 m<sup>3</sup>. De samenstelling in kg/m<sup>3</sup> is dan:

12	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>
41,5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
15	KMnO <sub>4</sub>
138,4	KOH
1093,1	H <sub>2</sub> O

In een platendroger wordt het KMnO<sub>4</sub> vervolgens gedroogd; het eindproduct heeft dan de volgende samenstelling verkregen:

2429,4  $\text{KMnO}_4$  ( = 98,7%)  
 15  $\text{KOH}$   
 8,1  $\text{MnO}_2$   
 5,6  $\text{H}_2\text{O}$   
 4  $\text{K}_2\text{CO}_3$

Van de moederloog gaat 6,06 m<sup>3</sup> naar de verdamer. Hier ontleedt al het  $\text{KMnO}_4$  volgens:



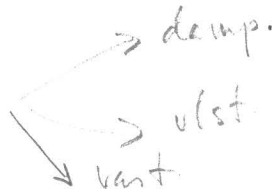
In verdamer:           302,4  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
                               72,7  $\text{K}_2\text{MnO}_4$   
                               90,9  $\text{KMnO}_4$   
                               838,7  $\text{KOH}$   
                               6624,2  $\text{H}_2\text{O}$

Gevormd: 113,3  $\text{K}_2\text{MnO}_4$   
               5,2  $\text{H}_2\text{O}$   
 verbruikt: 32,2  $\text{KOH}$

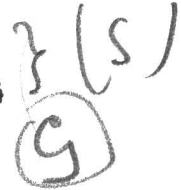
In de verdamer wordt de oplossing ingedampt, tot 50%  $\text{KOH}$ . De oplosbaarheid van  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 50% loog van kamertemperatuur bedraagt 2,5 g per 100 g oplossing en van  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  0,025 g per 100 g oplossing.

Uit verdamer:

765,8  $\text{H}_2\text{O}$   
 806,5  $\text{KOH}$   
 40,3  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 0,4  $\text{K}_2\text{MnO}_4$



145,7  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
 185,6  $\text{K}_2\text{MnO}_4$   
 5863,6  $\text{H}_2\text{O}$



7658  
 66294

8.           Energie balans.

oven.

In deze oven wordt 607 kg/h slurry verspoten, die door de hete

lucht wordt verwarmd tot de temperatuur, waarbij het water verdampst. Stel dat dit bij 120°C gebeurt, dan is hiervoor nodig:

$$607 \cdot 0,5 (120 - 20) = 30350 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

De s.w. van de slurry is hierbij op 0,5 kcal/kg gesteld, naar analogie van sterke loog oplossingen. Voor de verdamping van

X

$$128.746 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \cdot \text{Het is waarschijnlijk van de reactie van 10,2 aan KOH}$$

het water is nodig ( $r_{120^\circ} = 527 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$ ) :  $244,3 \cdot 527 =$

De vaste stof wordt vervolgens op de reactietemp. van 240°C gebracht, waarvoor nodig is  $350 \cdot 0,2 (240 - 120) = 8400 \text{ kcal/h}$ .

De stoom treedt met de lucht uit bij een temp. van 260°C; voor de oververhitting van de stoom is nodig:

$$244,3 \cdot 0,475 \cdot (260 - 120) = 16456 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

Totaal zijn dan nodig 183952 kcal/h.

Echter bij de reacties ontwikkelde warmte moet nog in rekening worden gebracht.

Volgens de materiaalbalans wordt 83,5 kg  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  en 200 kg  $\text{K}_3\text{MnO}_4$  per uur gevormd. De warmte die per mol vrijkomt is resp. 7,7 en 3,8 kcal, zoals in hoofdstuk 6 werd berekend. Totaal komt dan vrij aan reactiewarmte 6484 kcal/h, zodat nog toe te voeren is 177468 kcal/h.

nodig  $\rightarrow$  ... kg lucht van ... °C.

### Tweede oven.

Het in de kogelmolen gemalen reactiemengsel (350 kg/h) komt bij 80°C in de tweede oven en wordt daarin door hete lucht verwarmd tot 250°C. De s.w. van de vaste stof kan men stellen op  $0,18 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ}$ , daar de s.w. van afzonderlijke bestanddelen eveneens die waarde heeft.

De door de vaste stof opgenomen warmte wordt dan:

$$350 \cdot 0,18 (250 - 80) = 10710 \text{ kcal/h}$$

Uit de materiaalbalans volgt, dat voor de reacties 5 kg stoom/h nodig is. We namen een overmaat, nl. 12 kg stoom per uur. De stoom komt de oven in bij 158°C (6 ata) en verlaat de oven

met een temperatuur van  $280^{\circ}\text{C}$  (1 ata).

$$\Delta h = h_{158^{\circ}} - h_{280^{\circ}} = -65,5 \text{ kcal/kg}$$

Dus opgenomen door stoom  $12 \cdot 65,5 = 786 \text{ kcal/h}$ .

Bij de reacties komt echter warmte vrij.

Uit  $\text{MnO}_2$  wordt  $32,1 \text{ kg/h}$   $\text{K}_2\text{MnO}_4$  <sup>gevormd</sup> ~~genomen~~ en uit  $\text{K}_3\text{MnO}_4$  wordt per uur  $167 \text{ kg}$   $\text{K}_2\text{MnO}_4$  gevormd. Zoals reeds berekend is voor de 1e reactie per mol  $\text{K}_2\text{MnO}_4$   $7,7 \text{ kcal}$  nodig en voor de 2e reactie  $3,8 \text{ kcal}$ . De totaal vrijgekomen warmte bij de reacties wordt nu  $4474 \text{ kcal}$ .

$$\text{Totaal toe te voeren } 10710 + 786 - 4474 = 7022 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

### Luchtverhitter.

De warmte, nodig in de ovens, wordt geleverd door een luchtverhitter; <sup>de lucht wordt verhit door verbranding van olie.</sup> Deze moet minstens leveren:  $7022 + 177468 = 184490 \text{ kcal/h}$ . Rekening houdend met verliezen ronden we dit getal af op  $185000 \text{ kcal/h}$ .

+ met de lucht zelf heeft opgenomen (of is er circulatie?)

### Oplosvat.

De oplossing verkregen door oplossen van het reactie product uit ovens in de zg. extractielloog moet verwarmd worden van  $25^{\circ}$  tot  $60^{\circ}\text{C}$ . De s.w. van deze geconcentreerde oplossing kan men op  $0,7 \text{ kcal/kg}^{\circ}$  stellen. De opgenomen warmte wordt dan:

$$0,7 (60 - 25) = 24,5 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Per uur verkrijgt men  $2906 \text{ kg}$  oplossing; dus nodig  $2906 \cdot 24,5 = 71197 \text{ kcal/h}$ .

### Buffervat.

Na het filtreren wordt de oplossing bewaard in een buffervat. Door het filtreren is de oplossing echter in tempe-

veel meer in  
contacten en  
leidingen verschaald  
(zie bijlage bij de KNZ)  
ca 0,7 Volt/cel  
van NaCl elektrolyse

ziet veel  
hidamping.  
zie p. 10  
zoude  
vd  
Nante

ratuur gedaald tot 45°C. De temperatuur van de oplossing moet men op 60°C handhaven i.v.m. de invoertemperatuur in de elektrolysecellen.

Opgenomen warmte:

$$2795,5 \cdot 0,7 (60 - 45) = 2953 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

*de temperatuur?*

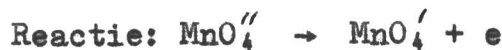
Electrolyse cellen.

Omzettingsrendement 90%; stroomrendement 70%.

Stroomdichtheid aan kathode 15 A/dm<sup>2</sup>

anode 1 A/dm<sup>2</sup>

Gelijkstroombron (gelijkrichters) 100V ; per cel nodig 2 1/2 V, dus 40 cellen vereist.



Voor de vorming van 1 gion  $\text{MnO}_4'$  is nodig 96540 C; derhalve wordt in 1 Ah gevormd  $\frac{1}{26,8}$  g mol  $\text{KMnO}_4$ . Rendement 90%, dus per Ah gevormd  $\frac{0,9}{26,8}$  g mol  $\text{KMnO}_4$ . In x Ah gevormd:

$$x \cdot \frac{0,9}{26,8} \cdot 158 = \frac{2243000}{40}$$

$$x = 10580 \text{ Ah}$$

Stroomrendement 70%, dus nodig  $\frac{10}{7} \cdot 10580 = 15114$  Ah. Electrolyse duur 11 uur, dit geeft 1375 A.

Energie per cel, vereist voor electrolyse = 11. 1375. 2 1/2 = 37812,5 Wh. = 37,813 kWh.

Totale energie dan 40 . 37,813 = 1512,5 kWh.

Bevormd 15,8 kg H<sub>2</sub>. Explosiegrens ligt bij 4%. H<sub>2</sub> moet met lucht worden afgezogen, waarbij 3% als veiligheidsgrens zal worden genomen. Het s.g. van H<sub>2</sub> is 0,0815 kg/m<sup>3</sup> (27) en van lucht 1,176 (27°C).

15,8 kg H<sub>2</sub> = 194 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>; dan nodig 6305 m<sup>3</sup> lucht; d.i. 7414,7 kg.

Het verstrijken van lucht bevordert de verdamping.

Maximale verdamping treedt op bij vlollledige verzadiging van de lucht. Lucht komt binnen bij 20°C en een relatieve vochtigheid

Hoe krijgen we  
dat mit de  
cellen

van 60% ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10,5 \text{ mm}$ )

$$X = \frac{p}{P-p} \cdot \frac{18}{28,9} = 0,00874 \text{ kg H}_2\text{O/kg lucht}$$

Afgewerkte lucht heeft een temp. van  $27^\circ\text{C}$  en maximale vochtigheid:

$$X_{\text{max}} = 0,0227 \text{ kg/kg lucht}$$

$$X_{\text{max}} - X = 0,0227 - 0,00874 = 0,014 \text{ kg H}_2\text{O/kg lucht}$$

Er wordt  $7414,7 \text{ kg}$  lucht over de cellen geleid, dus er kan maximaal  $0,014 \cdot 7414,7 = 103,8 \text{ kg H}_2\text{O}$  verdampen.

De oplosbaarheid van  $\text{KMnO}_4$  in  $2 \text{ N}$  loog bij  $60^\circ\text{C}$  bedraagt  $0,565 \text{ gmol/l} = 89,3 \text{ kg/m}^3$ .

In  $27 \text{ m}^3$  dus  $27,89,3 = 2411 \text{ kg KMnO}_4$ .

Er is in de oplossing na afloop van de electrolyse aanwezig  $2790,4 \text{ kg KMnO}_4$ . Er kristalliseert dus op het eind van de electrolyse reeds  $380 \text{ kg KMnO}_4$  uit.

Bij het uitkristalliseren van  $\text{KMnO}_4$  komt warmte vrij, nl.  $10,3 \text{ kcal/mol}$  (14). Dus totaal komt er  $10,3 \cdot 380 = 3914 \text{ kcal}$  vrij.

### Kristallisator.

De oplossing uit de electrolyse cellen wordt hier gekoeld tot  $25^\circ\text{C}$ . Stellen we de s.w. van de oplossing weer  $0,7 \text{ kcal/kg}_0$ , dan moet worden afgevoerd aan warmte

$$33518,6 \cdot 0,7 (50 - 25) = 486020 \text{ kcal.}$$

In oplossing blijft  $361 \text{ kg KMnO}_4$ ; in de kristallisator is dus nog  $2790,4 - 361 - 380 = 2049,4 \text{ kg KMnO}_4$  uitgekristalliseerd. De hierbij vrijkomende warmte bedraagt:

$$2049,4 \cdot 10,3 = 21108,8 \text{ kcal.}$$

### Platendroger.

De platendroger wordt in het volgende hoofdstuk uitvoerig behandeld.

Verdamper.

6,06 m<sup>3</sup> moederloog (s.g. = 1300 kg/m<sup>3</sup>) wordt in de verdamper tot 50% KOH ingedampt in 12 uur.

Dus  $\frac{6,06 \cdot 1300}{12} = 656,5$  kg/h moederloog.

*P = 1 atm*

De kooktemperatuur van 35% kaliloog bedraagt 110°C en van 50% kaliloog bij 50cm Hg eveneens 110°C.

De oplossing wordt voorverwarmd tot 110°C; daarvoor nodig:  $656,5 \cdot 0,7 (110 - 20) = 41359,5$  kcal/h.

Er verdampt  $\frac{5863,6}{12} = 488,6$  kg H<sub>2</sub>O per uur; hiervoor vereist  $488,6 \cdot 532 = 259935,2$  kcal/h.

*in de verdamper?*

### 9. Berekening platendroger.

Het vochtige  $\text{KMnO}_4$  wordt in een platendroger gedroogd met warme lucht, die over de platen strijkt. Ter verhoging van de warmte-economie laat men een gedeelte van de warme lucht door de droger circuleren.

Warme lucht, temperatuur  $120^\circ\text{C}$  en een vochtigheid van  $0,035 \text{ Kg H}_2\text{O}$  per  $\text{kg}$  droge lucht, strijkt over de platen. Indien geen straling of geleiding door de vaste stof optreedt, zal de afgewerkte lucht een temp. van  $45^\circ\text{C}$  en een vochtigheid van  $0,07 \text{ kg/kg}$  droge lucht hebben. Dit blijkt uit een vochtigheidskaart (bijv. Perry (13), p. 811).

We willen eerst nagaan hoe groot de invloed van geleiding en straling is. Indien beide optreden, dan wordt de totale warmte-overdrachtscoëfficiënt (Perry, p. 804):

$$h_t = (h_c + h_r) \cdot \left[ 1 + \frac{A_u}{1 + L(h_c + h_r)/k} \right]$$

In deze formule is:

$h_c$  = warmte overdrachtscoëff. t.g.v. convectie

$h_r$  = warmte overdrachtscoëff. t.g.v. straling

$L$  = laagdiepte van de vaste stof op de platen

$k$  = warmte geleidingscoëff. van de vaste stof

$A_u$  = verhouding tussen niet-bevochtigd opp. en vochtig opp.

De waarde van  $h_c$  is te berekenen met de formule:

$$h_c = 0,0128 G^{0,8} \quad (13)$$

Deze formule geldt voor lucht, evenwijdig stromend aan het oppervlak van de platen. De grootheden staan in angelsaksische eenheden;  $G$  is massasnelheid van de lucht ( $\text{lb/hrft}^2$ ). Bij  $45^\circ\text{C}$  is de dichtheid van de lucht  $1,103 \text{ kg/m}^3$  ( $= 1,103 \cdot 10^{-3} \cdot 62,4 \text{ lb/ft}^3$ ). Nemen we een luchtsnelheid van  $350 \text{ ft/min}$  ( $= 21000 \text{ fr/h}_r$ ) aan, dan volgt hieruit  $h_c = 4,32 \text{ BTU/hrft}^2 \text{ }^\circ\text{F} = 21,1 \text{ kcal/m}^2\text{hr } ^\circ\text{C}$ . De waarde van  $h_r$  volgt uit grafiek 12 uit Perry (p. 473);  $h_r = 1,6 \text{ BTU/hrft}^2\text{ }^\circ\text{F} = 7,8 \text{ kcal/m}^2\text{hr } ^\circ\text{C}$

Au = 1, bij de platendroger; stel L = 2,5 inch = 0,0635 m en k = 0,3 BTU/hrft °F = 0,45 kcal/hrm<sup>2</sup> °C (naar analogie van soortgelijke verbindingen), dan wordt h<sub>t</sub> = 35,9 kcal/m<sup>2</sup>hr °C.

De werkelijke oppervlakte temperatuur T<sub>s</sub>, wordt vervolgens gevonden uit:

$$H_s - H_a = \frac{h_t \cdot C_s}{r_{T_s} \cdot h_c} \cdot (T_a - T_s) \quad \text{Wanneer is hier?} \quad (13)$$

Hierin is de r<sup>1</sup> de verdampingswarmte (kcal/kg) bij de temp. T<sub>s</sub> (r<sup>1</sup><sub>45°C</sub> = 571 kcal/kg); C<sub>s</sub> is de gemiddelde soortelijke warmte van de vochtige lucht: c<sub>s</sub> = 0,24 + 0,45 H (kcal/kg°C).

Ingevuld vinden we:

$$H_s - 0,035 = 0,00076 \cdot (120 - T_s)$$

Een lijn door het punt met coördinaten 120°C (droge boltemp.) en H<sub>a</sub> = 0,035 en een helling 0,00076 snijdt de verzadigingslijn bij T<sub>s</sub> = 48,3°C en H<sub>s</sub> = 0,077. De correcties zijn dus gering; bij de berekening van de droger zullen echter de gecorrigeerde waarden worden gebruikt.

In de droger gaat 2462 kg vochtig KMnO<sub>4</sub> (bevat 229 kg H<sub>2</sub>O? (s.g. = 2710 kg/m<sup>3</sup>). Bij een laagdiepte van Lm, is het benodigde oppervlak  $\frac{2462}{2710L} = \frac{0,909}{L}$  m<sup>2</sup>.

Bij een standaarduitvoering is de afmeting van de platen 30<sup>11</sup>. 40<sup>11</sup> = 0,7752 m<sup>2</sup>. Bij twee maal 10 platen wordt L = 5,8 cm.

Bij de berekening van de droogtijd moet men twee perioden onderscheiden:

- a) constante droogperiode,
- b) afnemende droogperiode.

Voor de constante droogperiode geldt:

$$-\frac{1}{A} \cdot \frac{dx}{d\theta} = \frac{h_t}{r_{T_s}} \cdot (T_g - T_s)$$

Hierin stelt A het opp. per kg. droge stof voor; A =  $\frac{1}{p.L}$ . De droogtijd tijdens deze periode volgt uit de formule.

$$\theta_1 = \frac{L \cdot p \cdot r^1}{(T_g - T_s) h_t} \cdot (x_0 - x_k)$$

$x_0$  = begin vochtgehalte/ kg droge stof

$x_k$  = kritisch vochtgehalte.

? De afnemende droogperiode, die begint bij  $x_k$ , is afhankelijk van het te drogen materiaal. Voor het kristallijne  $KMnO_4$  kan men aannemen dat het droogmechanisme gelijk blijft, zodat

$$-\frac{1}{A} \left( \frac{dx}{d\theta} \right)_{x < x_k} = \left( -\frac{1}{A} \cdot \frac{dx}{d\theta} \right)_{x=x_k} \cdot \frac{x - x_E}{x_k - x_E}$$

Hieruit volgt:

$$\theta_2 = \frac{r^1 L p}{(T_g - T_s) h_t} \cdot (x_k - x_E) \ln \frac{x_k - x_E}{x - x_E}$$

De totale droogtijd is dan  $\theta_1 + \theta_2$

A Gebruik makend van deze formules kan de droogtijd worden berekend. Ook hier zijn enige aannamen gedaan, bijv. het kritisch vochtgehalte van  $KMnO_4$ , dat op 0,07 kg/kg stof werd gesteld, naar analogie met vergelijkbare stoffen. Als voorbeeld dienen onderstaande waarden, ontleend aan Perry (13):

	laagdikte	$x_k$
zeezand	1 inch	0,059
	2 inch	0,060
$Ba(NO_3)_2$	1 inch	0,070
NaCl	1 inch	0,070

Bij het berekenen van de droogtijd, werd gebruik gemaakt van de volgende waarden:

$\rho$	= 2710	kg/m <sup>3</sup>
$T_g$	= 120	°C
$T_s$	= 48,3	°C
$h_t$	= 35,9	kcal/mhr°C
L	= 0,0635	m

*in beide periodes?*

$H_1$  = vochtigheid van de koude, inkomende lucht,  
 $H_a$  = vochtigheid van de lucht, die op de platen aankomt,  
 $H_s$  = vochtigheid van de afgewerkte lucht.

$H_1 \neq H_a$  i.v.b. met gedeeltelijke circulatie van de lucht in de droger.  
Lucht met een bepaalde temperatuur en vochtigheid ( $H_a$ ) strijkt over de platen; deze conditie willen we tijdens de droging constant houden. Uit een balans over de vochtigheid volgt dan de fractie  $x$ , van de lucht in de droger, die gecirculeerd kan worden.

$$H_s \cdot x + H_1(1-x) = H_a$$

Hieruit volgt

$$x = \frac{H_a - H_1}{H_s - H_1}$$

$$\begin{aligned}
 r_T^1 &= 571 && \text{kcal/kg} \\
 x_0^s &= 0,0932 \\
 x_k &= 0,07 \\
 x &= 0,0023 \\
 x_E &= 0
 \end{aligned}$$

We vinden nu  $\theta_1 = 0,955$  uur en  $\theta_2 = 3,70$  uur, zodat de totale droogtijd 4,66 uur wordt.

Zoals vermeld, laat men een gedeelte van de warme lucht in de droger circuleren voor het verkrijgen van een betere warmte-economie. Het percentage van de totale hoeveelheid lucht, dat gecirculeerd kan worden, wil men een constante beginconditie houden, volgt uit:

$$\frac{H_a - H_f}{H_s - H_f} \cdot 100 = \frac{0,035 - 0,015}{0,077 - 0,015} \cdot 100 = 32,3\%$$

$H_a$  = vochtigheid van de koude, inkomende lucht. De totaal benodigde hoeveelheid lucht berekent men uit het vrije doorstroomoppervlak. Bij een afstand tussen de platen van 7 cm, en een breedte van  $40^{11} = 101,6$  cm, wordt dit  $711,2 \text{ cm}^2 = 0,07112 \text{ m}^2$ .

De snelheid van de lucht is  $350 \text{ ft/min} = 6405 \text{ m/hr}$ .

Dus hoeveelheid lucht:  $6405 \cdot 10 \cdot 0,07112 = 4555 \text{ m}^3/\text{hr}$ .

Bij  $48,3^\circ\text{C}$  is het soortelijk volume  $1,04 \text{ m}^3/\text{kg}$  droge lucht; dus nodig  $4380 \text{ kg}$  droge lucht per uur.

In te voeren  $\frac{100 - 32,3}{100} \cdot 4380 = 2965 \text{ kg}$  droge lucht/h.

$H_f = 0,015$ ; dus  $3010 \text{ kg}$  lucht ( $20^\circ\text{C}$ ) per uur.

De warmte, nodig tijdens de droging, berekent men als volgt:

$\text{KMnO}_4$  ( $2465,5 \text{ kg}$ ; s.w. =  $0,2 \text{ kcal/kg}$ ) wordt verwarmd tot  $48,3^\circ\text{C}$ ; daarvoor nodig:

$$2465,5 \cdot 0,2 (48,3 - 20) = 13904 \text{ kcal.}$$

Het aanwezige water ( $229,3 \text{ kg}$ ) wordt eveneens tot die temp. verwarmd;  $229,3 \cdot (48,3 - 20) = 6489 \text{ kcal}$ .

Bij 48,3°C verdampt 223,7 kg H<sub>2</sub>O :

$$223,7 \cdot 271 = 127733 \text{ kcal.}$$

Echter bovendien moet per uur 3010 kg lucht van 20°C

(s.w. = 0,241 kcal/kg) verwarmd worden tot 48,3°C; hij een droogtijd van 4,66 uur dan nodig:  $4,66 \cdot 3010 \cdot 0,241 (48,3 - 20) = 92665 \text{ kcal.}$

Totaal vereist 240790 kcal; dit wordt geleverd door de lucht, die van 120°C tot 48,3°C afkoelt en daarbij ~~af~~staat:

$$4,66 \cdot 4380 \cdot 0,241 (120 - 48,3) = 354172 \text{ kcal.}$$

Het thermisch rendement van de droger zonder circulatie zou bedragen:

$$\frac{148126}{4,66 \cdot 4380 \cdot 0,241 (120 - 20)} \cdot 100 = \underline{30\%}$$

Met <sup>de voorgestelde</sup> circulatie is het thermisch rendement:

$$\frac{240790}{4,66 \cdot 4380 \cdot 0,241 (120 - 20)} \cdot 100 = \underline{49\%}.$$

-----

10. Literatuur.

1. F.Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2.Auflage,  
Band 7,1931.Urban& Schwarzenberg,Munchen/Berlin.
- 2.Chem.Abstr. 45, 2 (1951),3993 c.
3. R.E.Kirk- D.F.Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology,  
vol.8,1952.The Interscience Encyclopedia Inc. New York.
4. W.L.Faith,D.B.Keyes & R.L.Clark, Industrial Chemicals.  
John Wiley & Sons Inc. New York, 1957. pag.635 e.v.
5. K.Winnacker,E.Weingaertner, Chemische Technologie ( Anorganische  
Chemie,II,1950).Carl Hanser Verlag, Munchen. pag.506 e.v.
6. Fiat - rapport no. 757 (jan. 1947).
7. S.Klonowski, Uber die technischen Manganschmelze.Diss.Karlsruhe,1910
8. H.I.Schlesinger,Mullinex & Popoff , Ind. Eng.Chem. 11 (1919),317  
H.I.Schlesinger,V.T.Jackson & E.E.Cordrey,Ind.Eng.Chem.15(1929),53.
9. H.Lux, Z.naturforsch. 1 (1946),281
- 10.R.Scholder, Angew.Chem., 66 ( 1954),463
- 11.G.den Boef, Bepaling en toepassing van kaliumpermanganaat.  
diss. Amsterdam, 1958.
- 12.Russ.patent 54428, 31 jan.1939 ; uit Chem.Abstr. 35, 1 (1941),2802<sup>5</sup>
- 13.John H.Perry, Chemical Engineers' Handbook.  
Mc Graw Hill Book Company,Inc.New York,Toronto,London,  
1950.
- 14.R.Desmet, Ind.Chim.Belge 8 (1937),169