

De bereiding van Natrium

1. Motivering van de methode.
2. De amalgaam eigenschappen.
3. De zuikel kringloop.
4. De kwik kringloop.
5. Berekening warmte uitwinbaar
6. De economie van de Warmte uitwinbaar

Deel I = 1 + 4 + 5

J. N. J. WINKENS

Nassauplein 60

de Lf +

(N.B. Tot 1 April in de stad)

DE BEREIDING VAN NATRIUM

Technisch wordt het natrium in hoofdzaak electrolytisch bereid, te weten:

1. uit NaOH
2. uit NaCl

ad 1: Het NaOH wordt electrolytisch uit NaCl op 2 methoden verkregen:

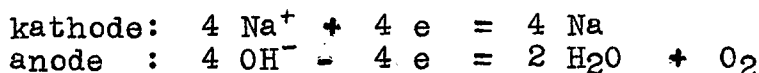
1. de diaphragma en
2. de amalgaam-methode

De anode en kathode van de diaphragma-cel zijn door een asbest-diaphragma van elkaar gescheiden. Tijdens de electrolyse van de bijna verzadigde pekeloplossing wordt aan de kathode het chloor en aan de anode het natrium vrijgemaakt. Het gevormde natrium reageert met water tot natriumhydroxide en waterstof. De pekkel wordt bij een samenstelling van 11% NaOH en 15% NaCl uit de cel afgevoerd. Deze vloeistof wordt in verdampers verder ingedampt tot 50% NaOH, bij welke concentratie het NaCl nog slechts voor 1% aanwezig is.

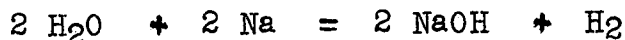
Met de amalgaam-methode wordt zeer zuiver NaOH verkregen. De electrolyse heeft hier plaats tussen een grafiten anode en een kathode van kwik, dat continu door de cel stroomt. Het natrium, dat aan de kathode vrijkomt, verbindt zich met kwik tot een amalgaam, dat ten opzichte van water stabiel is. In een decomposer (een natriumhydroxide-cel) wordt dit amalgaam electrochemisch tot NaOH en kwik omgezet. Het kwik wordt weer naar de cel teruggevoerd.

De diaphragma-methode wordt vooral in Amerika toegepast. Het asbest is er goedkoop en het kwik duur. De amalgaam-methode is vooral in Europa in gebruik. Het kwik is er vrij goedkoop, terwijl het asbest uit Amerika geïmporteerd wordt. Italië levert ongeveer 40% van de wereldproductie aan kwik, op de voet gevolgd door Spanje.

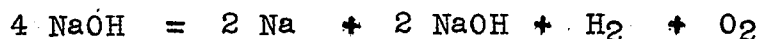
Bij de electrolytische bereiding van natrium uit NaOH hebben in de cel de volgende reacties plaats:



Het aan de anode gevormde water diffundeert naar de kathode, waar het met natrium reageert volgens:



Blijkens het totale reactieverloop, dat in de cel plaats heeft:



bedraagt het stroomrendement theoretisch maximaal 50%. Tengevolge van nevenreacties in de cel is dit percentage in werkelijkheid lager.

ad 2: Uit economisch oogpunt kan het natrium beter uit NaCl bereid worden. Het steenzout is niet alleen een gemakkelijk te winnen, goedkope en zuivere grondstof, maar bovendien wordt bij de electrolyse een waardevol bijproduct verkregen, namelijk het chloor. De stroomrendementen bedragen hierbij 75-98%.

Het NaOH is als grondstof voor de bereiding van natrium duurder dan steenzout, daar het uit NaCl bereid wordt MET een stroomrendement kleiner dan 50%.

De 2 gebruikelijke methoden voor de electrolytische bereiding van natrium zijn:

1. de smelt-electrolyse
2. de amalgaam-methode

ad 1: De smelt-electrolyse heeft gewoonlijk plaats in een DOWNS-cel. Een ronde anode van grafiet, die in het midden van de cel geplaatst is, is omgeven door een cilindrische kathode van ijzer. Boven de anode is een koepel aangebracht teneinde het chloor op te vangen en af te voeren. Het natrium wordt omgevangen in een cilindrische omgekeerde trog, waaraan een stijgbuis verbonden is voor de afvoer van het natrium. Tussen de anode en kathode, verbonden aan de trog, is een diaphragma van gaas aangebracht, waardoor een reactie van natrium met chloor vermeden wordt. De smelt-electrolyte is een eutecticum van 33,2% NaCl en 66,8% CaCl_2 . Hierdoor heeft de electrolyse bij veel lagere temperatuur plaats dan wanneer alleen NaCl als electrolyte gebruikt zou worden. Alhoewel aan de kathode een mengsel van Na en Ca gevormd wordt, is de oplosbaarheid van Ca in Na bij 300°C vrij klein. Tijdens het afkoelen van het vloeibare natrium in de stijgbuis kristalliseert het Ca uit en valt, daar het zwaarder is dan Na, weer terug in het electrolyse-vat. Hier reageert het Ca met het NaCl onder vorming van Na en CaCl_2 . Tenslotte wordt het verkregen natrium bij 105-110°C gefiltreerd.

ad 2: De bereiding van natrium volgens de amalgaam-methode heeft in 2 trappen plaats. Eerst wordt in een amalgaam-cel het natrium-amalgaam bereid. Daarna wordt dit amalgaam in een aparte cel door electrolyse in natrium en kwik ontleed. De verticale anode van de natrium-cel, bestaande uit nikkel schijven, roteert tussen stilstaande stalen platen, welke als kathoden fungeren en parallel aan de anode staan. Onder in de cel bevindt zich het natrium-amalgaam, boven in de cel een electrolyte met samenstelling: 53% NaOH, 28% NaBr en 19% NaJ. Tijdens de electrolyse wordt het natrium-amalgaam door de roterende schijven meegenomen naar de electrolyte. Het natrium gaat uit het amalgaam in oplossing en een equivalente hoeveelheid wordt uit de oplossing op de vaste kathode afgescheiden. Het natrium komt bovendien en wordt afgevoerd.

Bij een keuze tussen deze 2 methoden worden zij in een vergelijking aan elkaar getoetst. De vergelijking is beperkt tot het energie- en materiaalverbruik bij het eigenlijke proces. De amalgaam-methode is gemiddeld over de diverse vertegenwoordigers van dit cel-type: de NORA, de MATHIESON, de I.G.FARBEN HORIZONTAAL 7 en 14 m en I.G.FARBEN VERTIKAAL.

In tabel 1 is het materiaalverbruik per ton natrium en per ton chloor van de 2 methoden weergegeven.

TABEL 1VERGELIJKING DOWN-AMALGAAM:Materiaalprijs per ton natrium:

	<u>DOWN</u>	<u>AMALGAAM</u>
k.w.h.	14000	9400
ton NaCl	2,94	3,47
grafiet, lbs	38,5	19,3
CaCl ₂ , lbs	8,8	--
kwik, lbs	--	2,2
calcium, lbs	--	13,2

Bijproducten:

chloor, kg	1540	1910
NaOH, 50%ig, kg	--	800/

2 / Het natrium-amalgaam, dat bij een concentratie van 0,15-0,20% natrium naar de natrium-cel geleid wordt, wordt bij een concentratie van $\pm 0,05\%$ natrium ~~afgevoerd~~ afgevoerd en ter verdere opwerking naar de decomposer geleid, waar het resterende natrium in NaOH wordt omgezet.

Materiaalprijs per ton chloor:

	<u>DOWN</u>	<u>AMALGAAM</u>
k.w.h.	9100	3550
ton NaCl	1,91	1,82
grafiet, lbs	25,0	10,1
kwik, lbs	--	0,8
CaCl ₂ , lbs	5,7	--

Vooraf
Vooral uit energetisch oogpunt is het amalgaam-procédé economischer dan de smelt-electrolyse. De amalgaam-methode verdient daarom de voor-keur voor de bereiding van natrium.

De amalgaam-methode wordt vooral toegepast voor de productie van chloor en natrium-hydroxide. Daarnaast heeft het natrium-amalgaam vele toepassingen. Hierdoor is het amalgaam-procédé zeer aantrekkelijk, aangezien de vraag naar chloor, vergeleken bij die naar natriumhydroxide gedurende het laatste decennium verdubbeld is.

Wordt de natrium-fabriek op een natriumverbruik in Nederland ingesteld, welk verbruik in 1953: 5000 kg bedroeg, dan is een natriumfabriek in Nederland geenszins rendabel. Het natrium wordt daarom als bijproduct van een chloor- en natriumhydroxidefabriek geproduceerd.

Toepassingen van natrium:

Het natriumverbruik bedroeg in millioen lbs/jaar:

	1947	1948
tetraaethyllood	66	90
natriumcyanide	25	32
natriumalkylsulfaat	25	32
natriumperoxide	7	7
natriumhydride	2	2
indigosynthese	2	2
rest	6	6

Toepassingen van het amalgaamproces:

1. behalve natrium kan met de amalgaam-cel geproduceerd worden: kalium, lithium, zink en lood,
2. bereiding van alkaliën door electrochemische ontleding met water
3. productie van verschillende zouten:

Na_2S uit natrium-amalgaam en zwavel	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ uit " en SO_2	
NaClO_2 uit " en ClO_2	
NaNO_2 uit " en NO_2	
4. bereiding van metaalalkoholaten door electrochemische ontleding van het amalgaam ~~en~~ met alcoholen,
5. productie van waterstofperoxide:

p-azotolueen	$\xrightarrow{\text{NaHg}}$	p-hydrazotolueen
p-hydrazotolueen	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2}$	p-azotolueen + H_2O_2
6. organische reducties:

nitrobenzeen	$\xrightarrow{\quad}$	azobenzeen	$\xrightarrow{\quad}$	hydrazobenzeen
chinon	$\xrightarrow{\quad}$	hydrochinon		
oxaalzuur	$\xrightarrow{\quad}$	glyoxylzuur		
ketenen	$\xrightarrow{\quad}$	pinacon		
carboxyl	$\xrightarrow{\quad}$	aldehyde		
7. amalgaam-metallurgy:

afscheiding van verschillende metalen in zuivere vorm uit een mengsel van de overeenkomstige chloriden, bijv: lood, tin cadmium en thallium en zink uit een mengsel van

Alles toegepast?

hun chloriden

de bereiding van andere metalen door reductie van metaal-chloriden: bijv. de bereiding van zirkoon en titanium door reductie van de chloriden, hetgeen goedkoper is dan door reductie met magnesium.

De celtypen van het amalgam-proces:

1. de Mathieson-cel
2. de Nora-cel
3. de I.G. Farben horizontaal 7 m
4. de " " 14 m
5. de " vertikaal

De eerste 4 zijn horizontale cellen met als kathode een horizontale kwikstroom. De vertikale cel heeft een roterende kwikkathode. De I.G. Farben-cellen zijn in Duitsland ontwikkeld, de Nora-cel is een Italiaanse vinding, terwijl de Mathieson-cel tot stand gekomen is na inzage van de Duitse cellen door de Amerikanen na de 2de wereldoorlog. De voornaamste verbeteringen van de Mathieson-cel ten opzichte van de Duitse cellen zijn:

1. het CaSO_4 in de pekel mag tot verzadiging aanwezig zijn, waardoor het toevoegen van het dure BaCO_3 vervalt,
2. de Mathieson-cel heeft slechts 60% van het vloeroppervlak van de Duitse horizontale cel,
3. de Mathieson-cel is gebouwd met goedkoper staal,
4. de Mathieson-cel heeft bij gelijke stroomdichtheden een lager energieverbruik aan de anode van ongeveer 15%.

De vertikale cel verkeert nog in een experimenteel stadium. De cel heeft ten doel:

1. besparing van vloeroppervlak,
2. vermeerdering van de capaciteit.

De productiekosten voor chloor zijn tot nog toe groter dan die voor het horizontale type.

In tabel II zijn enkele gegevens, in tabel III het materiaalverbruik per ton chloor van de diverse cellen weergegeven:

TABEL II

	MATHIESON	DE NORA	I.G. FARBEN		I.G. FARBEN
			horizontaal	horizontaal	vertikaal
			7m	14m	
capaciteit del, amp	30000	30000	14500	24000	24000
opp/ton Cl_2 /dag sq, ft	256	330	487	487	243
celspanning, volt	4,50	4,30	4,99	4,78	4,50
stroomdichtheid, kathode amp/sq. inch	3,06	1,43	2,12	2,00	1,55
stroomrendement, %	95	95	94	94	92

TABEL 111

	MATHIESON	DE NORA	I.G.FARBEN horizontaal 7m	I.G.FARBEN vertikaal 14m	
k.w.h.	3290	3175	4100	3900	3840
ton NaCl	1,70	1,75	1,82	1,82	2,00
grafiet, lbs	6,0	6,6	15,4	13,2	14,7
kwik, lbs	0,56	0,25	0,95	0,90	1,47

Het materiaalverbruik per ton chloor is voor de Nora- en de Mathieson-cel beduidend geringer dan voor de Duitse cellen. Deze laatste komen voor de bereiding van natrium, ^{den ook} niet in aanmerking.

BESPREKING VAN DE NORA- EN DE MATHIESON-CEL

Voordelen van de Mathieson-cel:

1. De oppervlakte van de Mathieson-cel per ton chloor per dag is kleiner dan die van de Nora, 256 tegen 330 sq.ft.
2. De Mathieson-cel heeft een verstelbare anode, tengevolge waarvan de anode tijdens het bedrijf ^{aan} geregeld kan worden zonder de stroom uit te schakelen.

Voordelen van de Nora-cel:

1. De overbelasting van de Nora bedraagt ruim 50%.
2. De Nora produceert niet alleen 50%-ig, maar ook 73%-ig NaOH. Een 1-trapsdecomposer wordt gebruikt voor de productie van 50%-ig NaOH. De concentratie van het NaOH wordt bepaald door de snelheid, waarmee het water wordt toegevoegd. In een 2-trapsdecomposer met stoomverwarming kan 73%-ig NaOH geproduceerd worden. Het voordeel van 73%-ig NaOH boven 50%-ig is, dat de verzendkosten lager zijn en dat er geen afzonderlijke verdampers nodig zijn.
3. De concentratie van het natrium in het amalgaam na het verlaten van de decomposer is bij de Nora $\pm 0,001\%$, bij de Mathieson $\pm 0,01\%$. De capaciteit van de Nora is hierdoor ruim 8% groter dan de Mathieson-cel.
4. De Nora-cel is bedrijfsveiliger:
 - a. ten aanzien van de pekkel:
Het criterium van de zuiverheid van de pekkel is het Fe''' en Mg'''-gehalte. Het Fe en Mg bevordert de ontwikkeling van waterstof in de cel. Met het oog op het gevaar voor explosies mag het percentage waterstof in het chloor hoogstens 4% bedragen: Het toelaatbare Fe- en Mg-gehalte bij de Nora-cel is 10 maal zo groot als dat bij de Mathieson-cel.
 - b. ten aanzien van de cel:
De bodem van de Mathieson-cel is van staal. De zijkanten zijn bekleed met rubber.
Bij eventuele verstoppingen in het kwik-circuit van de Mathieson-cel

*Leefstade Nieuw
De Zoutindustrie*

zal een gedeelte van het staaloppervlak vrijkomen, waardoor de waterstofontwikkeling enorm zal toenemen. Met het oog op het lage toelaatbare percentage in chloor is het gevaar voor explosies bij de Mathieson-cel niet denkbeeldig.

*Is dit mogelijk
te hergebruiken?*

De Nora-cel is bekleed met een goedkoop steensoort, het syenite, een natuurproduct. Het gemakkelijk bewerkt worden tot een glad oppervlak, dat bevorderlijk is voor de kwikstroom. Op regelmatige afstanden is het syenite in de breedterichting van de cel doorkruist met stalen strippen voor het electrisch contact van de bodem van de cel met de kwikstroom. De stalen strippen zijn zodanig aangebracht, dat de bovenkant zich enkele mm onder het syenite-oppervlak bevinden. Door deze constructie blijven de metalen strippen steeds ~~aan~~ met een laag kwik bedekt, ook dan, wanneer bij eventuele verstoppingen in het kwikcircuit de bodem van de cel zal vrijkomen. Het gevaar voor ongewenste waterstofontwikkeling is hierdoor aanzienlijk verminderd.

Uit het bovenstaande menen wij te mogen besluiten, dat de Nora-cel de voorkeur verdient. De fabriek zal met deze cellen worden uitgerust.

DE KWIK-KRINGLOOP:

Capaciteit per cel: per minuut stroomt door de amalgaam-cel 15 l pekelen 15 l amalgaam. Per liter wordt omgezet 40 g NaCl. Dit is per dag: $60 \times 24 \times 40 \text{ g} = 864 \text{ kg}$

De productie aan chloor per cel per dag is: $\frac{35,5}{58,5} \times 864 \text{ kg} = 524 \text{ kg}$

De productie aan 50%-ig NaOH per cel per dag is:

$$(864 - 524) \times \frac{40}{23} \times 2 = 1180 \text{ kg.}$$

Capaciteit fabriek: In totaal zijn er 50 amalgaam-cellen. Deze produceren aan:

Chloor $50 \times 524 \text{ kg} = 26 \text{ ton}$ per dag,

50%-ig NaOH $50 \times 1180 \text{ kg} = 59 \text{ ton}$ per dag.

Daarnaast is er 1 natrium-cel met een capaciteit van 18 kg Na per dag.

De amalgaam-cel:

De capaciteit van de cel is 15000 ampere. De afmetingen zijn: lang 35 ft breed 25 inch en diep $5\frac{1}{2}$ inch. De cel heeft in de lengterichting een helling van $1\frac{1}{2}$ inch.

Het geraamte van de cel bestaat uit een trog van staal, dat aan de binnenkant bekleed is met natuursteen, het syenite. Dit is bewerkt tot een glad oppervlak. De bodem van de cel is in de breedterichting op regelmatige afstanden doorkruist met stalen strippen. De bovenkant van deze strippen is $\frac{1}{8}$ inch lager dan het bovenoppervlak van het syenite. Deze strippen, die via de bodem van de cel met de kathoderails verbonden zijn, bewerkstelligen het electrisch contact met de amalgaamstroom.

Door het deksel van de cel steken geïsoleerd staven van grafiet, die met de anode-rails verbonden zijn. Aan deze staven zijn de anodes, blokken van grafiet, bevestigd. De afstand kathode-anode is $\frac{3}{16}$ inch. Aan de beide uiteinden van de cel bevindt zich een wasbak, die door een gleuf in de breedterichting met de cel verbonden ~~xxx~~ is. In de eerste wasbak wordt het kwik van NaOH gewassen, in de 2de wordt het amalgaam van NaCl gewassen.

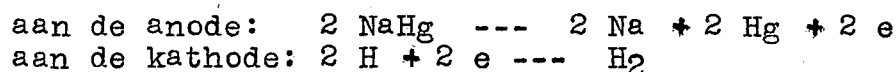
Tijdens de electrolyse wordt het kwik naar de eerste wasbak gepompt. Het waswater wordt continu door een overloop weggevoerd. Onder invloed van de zwaartekracht stroomt het kwik bij een snelheid van 15 liter/min door de cel. Dikte van de kwiklaag is $\frac{1}{8}$ inch. Tenslotte komt het amalgaam terecht in de 2de wasbak, vanwaar het wordt afgevoerd naar de decomposer.

De verzadigde pekelen stroomt vanuit een doseertank naar een hoofdleiding welke als voeding dient voor alle cellen. De pekelen en de kwikstroom gaan in dezelfde richting door de cel. De snelheid van de pekelen is 15 liter/min. Dikte pekelenstroom is 4 inch. De pekelenstroom door de cel is zo geregeld, dat er per liter pekelen 40 g NaCl wordt verbruikt, Via een overloop wordt de verdunde pekelen naar een hoofdleiding afgevoerd, waarmee alle cellen verbonden zijn. Door deze leiding wordt de pekelen vervoerd naar een tank, vanwaar de pekelen naar de ontchloringsinstallatie gepompt wordt.

Het chloor, dat bij de electrolyse ontstaat, wordt bij geringe onderdruk uit de cellen afgezogen.

De natriumhydroxide-cel:

In de decomposer wordt het ~~natrium~~-amalgaam op electrochemische wijze ontleed tot kwik en natrium-hydroxide. De bestendigheid van het amalgaam berust op de grote overspanning van waterstof aan kwik. De decomposer is opgevuld met grafiet, waaraan de overspanning van waterstof veel kleiner is dan aan kwik. Door contact met een electrolyt, het gevormde natriumhydroxide, ontstaat er een galvanisch element, waarin grafiet kathode en het ~~max~~ amalgaam anode is:



De decomposer, afmetingen: diameter $1/2$ m en hoogte 1,75 m, is met grafiet opgevuld. De deeltjesgrootte van het grafiet is ongeveer 10 mm. Onder invloed van de zwaartekracht stroomt het amalgaam vanuit de 2de wasbak via een leiding boven in de decomposer. Hier wordt het amalgaam gelijkmatig over de dwarsdoorsnede van de decomposer verspreid. Door een geperforeerde plaat valt het amalgaam naar beneden boven op de grafietvulling.

Onder in de decomposer wordt via een geperforeerde plaat zuiver water geleid. Door het omlaagstromende kwik wordt het water omhooggestuwd, waarbij door ontleding van het amalgaam natriumhydroxide en waterstof gevormd wordt, die boven in de decomposer worden afgevoerd.

Het kwik wordt in de decomposer verzameld en door een tandradpompje, capaciteit 15 liter/min, naar de eerste wasbak van de electrolyse-cel gevoerd.

De decomposer is van staal. Dit wordt door een zeer bestendig geamalgameerd ijzerlaagje bedekt, dat het staal tegen verdere invloeden van buiten afschermt.

De bereiding van natrium:

De bereiding van het natrium heeft plaats in een natrium-cel met een capaciteit van 1000 ampères. De productie hierbij is 18 kg/dag. Daar het natrium-amalgaam de amalgaam-cel verlaat bij een temperatuur van 80°C en het proces in de natrium-cel bij 230°C plaats heeft, wordt het amalgaam voorverwarmd. Dit geschiedt ^{elk} in 2 trappen: eerst wordt in een 2-pijpswarmtewisselaar van bijna 1 m^2 de temperatuur op 150°C gebracht door het amalgaam, afkomstig van de natrium-cel, vervolgens wordt de temperatuur van het amalgaam door een elektrische verwarmings-spiraal op 230°C gebracht.

Slechts van 1 amalgaam-cel wordt natriumamalgaam afgetapt. Hiervoor is nodig bij een productie van 18 kg/dag en een rendement van 80% bijna 16000 kg amalgaam. Dit is per uur: 650 kg. Door een tandradpompje, capaciteit 1 liter/min, wordt dit amalgaam van de 2de wasbak naar de natrium-cel getransporteerd.

Na het verlaten van de natrium-cel wordt het amalgaam, dat nog ongeveer 0,05% natrium bevat, ter verdere opwerking naar de decomposer geleid.

Beschrijving van de 1000-Ampere natrium-cel:

De cel bestaat uit 4 delen: de rotor, het onderste-, het middenste- en het bovenste gedeelte. Aan de rotor zijn op gelijke afstand van elkaar 3 nikkel schijven bevestigd met diameter: 600 mm. (Nikkel is superieur aan staal, daar nikkel meer amalgaam opneemt en bij nikkel gotere stroomdichtheden gebruikt kunnen worden.) De rotor is geplaatst in het onderste gedeelte van de cel. Hier bevinden zich: de inlaatpijp, de

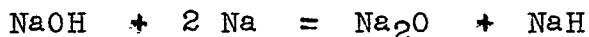
inlaatklep, de uitlaatklep en de inlaatpijp. Tussen de schijven van de rotor in het onderste gedeelte van de cel zijn 2 "displacers" aangebracht, die de overtollige ruimte opvullen, waardoor de hoeveelheid amalgaam in de cel zoveel mogelijk beperkt wordt. De temperatuur in de cel wordt in stand gehouden door een oliemantel, die rondom het onderste gedeelte is aangebracht en electrisch verhit wordt.

De anode-rails zijn aan het onderste, de kathode-rails aan het bovenste gedeelte bevestigd. Het onderste is van het bovenste geïsoleerd door het middenste gedeelte.

In het bovenste gedeelte bevinden zich 4 halfronde stalen kathodeplaten. Tussen elk 2 opeenvolgende platen bevindt zich een nikkelen schijf van de anode. Anode-kathode afstand is 15 mm. Er zijn, gelijkmatig over de cel verdeeld, vijf 1/8 inch pijpjes aangebracht.

Beschrijving van het Proces:

Het amalgaam wordt bij een concentratie van 0,15-0,2% Natrium in de cel geleid en bij een concentratie van 0,05% afgevoerd. De nikkelen schijven roteren met een snelheid van 20-30 omwentelingen/min in een zodanige richting, dat zij het amalgaam verlaten met het hoogste percentage natrium. Een electrolyte met samenstelling: 53% NaOH, 28% NaBr en 19% NaJ vult het resterende gedeelte van de cel op. Het aan de kathode vrijkomende natrium, dat bij de temperatuur in de cel vloeibaar is, komt bovendrijven en wordt elk uur afgeschept. Een nevenreactie bij het proces:



Het natrium-hydride is in vloeibaar natrium oplosbaar en ontleedt spoedig. Het Na₂O, dat een "slurry" zal vormen, wordt gereduceerd door waterstof, dat met behulp van daartoe aangebrachte pijpjes door het amalgaam borrelt. De pijpjes steken ongeveer 5 cm in het amalgaam, de waterstofstroom in elk pijpje is 1 cc per seconde.

Het celvoltage is 1,5-1,9 V, de stroomdichtheid 1660 amp/m² en het stroomrendement 80-90%. De temperatuur wordt gemeten met een thermokoppel, dat in het centraal gelegen pijpje is aangebracht.

Het natrium, dat op deze wijze verkregen is, bevat 0,5-1% kwik, afhankelijk van de temperatuur in de cel. Hierdoor is het natrium hard en voor de meeste doeleinden onbruikbaar. Het natrium wordt gezuiverd door het bij 380°C over metallisch calcium te leiden. Het kwikgehalte daalt hierdoor tot ongeveer 0,01%. Het hiervoor benodigd calcium bedraagt 0,6 kg per 100 kg natrium.

In verband met de geringe productie geschiedt de zuivering van het natrium discontinu. Het natrium, dat elk uur afgeschept wordt, wordt in een zuiveringstoren gebracht, die met korrels calcium opgevuld is en onder stikstof staat. Is de toren vol, dan wordt met behulp van een striphwarmer de temperatuur op 380°C gebracht. Na 1/2-luur wordt het natrium in tinnen blikjes van 1 lb gegoten, welke blikjes hermetisch afgesloten worden en in hout verpakt.

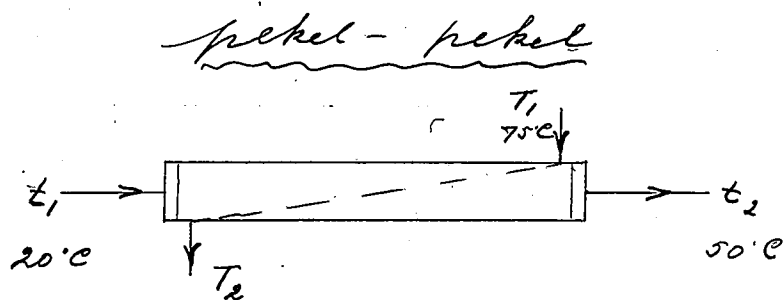
Aug 1953

LITERATUUR:

1. Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 6 p 1162
2. " " " 45 (1953) 9 p 1824
3. Chem. Eng. 54 (1947) 11 p 108
4. " " 60 (1953) 3 p 217
5. " " 59 (1952) 8 p 146
6. Fiat Final Report 797
7. " " " 816
8. " " " 817
9. " " " 829
10. " " " 820
11. Research ~~3~~ 3 (1950) p 16
12. Journal Electroch. Soc. 97 (1950) p 346
13. Chem. Eng. Prog. 46 (1950) p 440
14. Chem. Industries 65 (1949) p 414
15. " " 65 (1949) p 714
16. " " 61 (1947) p 41
17. Heat transmission Mc Adams
18. Process heat transfer D.Q.Kern
- Unit operations G.G.Brown

Industrie 1953

Berekening Warmtewisselaar:



de te stellen eis: de koude pekel opwarmen van 20°C tot 50°C met de warme pekel, waarvan $T_1 = 75^\circ\text{C}$.

Materiaalbalans:

Koude pekel: $12,5 \times 3600 \times 1,173 \text{ kg/hr.}$

Warme pekel: $12,5 \times 3600 \times 1,142 \text{ kg/hr.}$

$\rightarrow 210 \text{ g/lit}$

$\rightarrow 140 \text{ g/lit}$

Warmte balans:

Warmte stroom: $\dot{Q} = W C (t_2 - t_1) = 12,5 \times 3600 \times 1,173 \times 0,010 \times (50 - 20)$
 $\dot{Q} = 1,203.000 \text{ kcal/hr.}$

de temperatuur T_2 , waarbij de warme pekel de warmte-wisselaar verlaat, is te berekenen uit:

$\dot{Q} = W C (t_2 - t_1) = W C (T_1 - T_2)$ of
 $12,5 \times 3600 \times 1,173 \times 0,010 \times 30 = 12,5 \times 3600 \times 1,142 \times 0,026 (75 - T_2)$
 $T_2 = 45^\circ\text{C}$

Het logaritmisch temperatuurgemiddelde is in ons geval gelijk aan de gemiddelde temperatuur:

L.T.M.D. = 25°C .

Met behulp van de grafieken in Kern: Process Heat Transfer p. 020 e.v. is de correctie factor y te

te vinden voor het werkelijk optredend temperatuurverschil:

$$R = \frac{T_1 - T_2}{t_2 - t_1} = \frac{30}{30} = 1.$$

$$S = \frac{t_2 - t_1}{T_1 - t_1} = 0,545.$$

Bij keuze van 1 shell passes en 2 en meer tube passes is de correctiefactor $F_t = 0,675$. Dit type warmtewisselaar is niet geschikt, daar $F_t > 0,75$ moet zijn.

Bij keuze van 2 shell passes en 2 en meer tube passes is $F_t = 0,945$.

Het optredend temperatuurverschil is $\Delta T_m = 0,945 \times 25 = 23,6$.

Bepaling van de grootte van de warmtewisselaar:

Het oppervlak wordt berekend uit:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T.$$

$$Q = 1.203.000 \times \frac{1}{0,252} \text{ BTU/hr.}$$

U wordt op $150 \text{ BTU/hr./ft}^2/^{\circ}\text{F}$ gesteld.

$$\Delta T = \frac{Q}{S} \times 23,6 = 42,5^{\circ}\text{F}.$$

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T} = \frac{1.203.000}{0,252 \times 150 \times 42,5} = 801 \text{ ft}^2$$

We nemen in de pijpen een vloeistofsnelheid aan van 3 ft/sec . Door de pijpen moet gaan:

$$\frac{750}{3,705} \text{ gallon/min.} = 198 \text{ gallon/min.}$$

Bij keuze van de pijpen: straal, $3/4"$, BWG 18, is het aantal pijpen: $\frac{198}{3 \times 1,041} = 66$ bij 1 passage.

Het buitenoppervlak per ft lengte is: $0,1963 \text{ ft}^2$.
De totale buislengte is $\frac{801}{0,1963} = 4070 \text{ ft}$.

waarschijnlijk
deze antwoorden

de hoofdaafmetingen zijn in de volgende gevallen
bij 1 m. square pitch (zie Kern p. 841) :

	2 shell - 1 pass	2 S - 2 p	2 S - 4 p	2 S - 6 p.
lengte (l)	$61,6 \times 12 = 739,2$	369,5 in	185 in	122,4 in
diameter (d)	11 in	15 1/4 in	23 1/4 in	27 in
verhouding d:l	1 : 67	1 : 24	1 : 8	1 : 4,5

Mit deze tabel blijkt, dat met het oog op de verhouding
d:l de meest aantrekkelijke warmtewisselaar is de
2 shell - 4 pass.

de te gebruiken pijplengte is : $\frac{4070}{4 \times 66} = 15,4$ ft.

We nemen een pijplengte van 16 ft

Het aantal pijpen is : $\frac{4070}{16} = 254$. Dit aantal

brengen we op 246. De rompdiameter wordt dan: 21 1/4".

De ^{afgenomen} $\sqrt{K_2}$ neemt hierdoor iets toe.

Pijpenkant

Berekening van de filmefficiënt hi :

Het doorkroonoppervlak van een pijp is :

$$a_t' = \frac{0,334}{0,652} \text{ in}^2.$$

Het doorkroonoppervlak per passage is :

$$a_t = \frac{N_t \times a_t'}{n \times 144} = \frac{246 \times 0,334}{4 \times 144} = \frac{0,570}{4} \text{ ft}^2 = 0,142 \text{ ft}^2$$

$$\text{De massamelheid } G_t = \frac{W}{a_t} = \frac{3600 \times 12,5 \times 1,173 \times 2,205}{0,142} \text{ lb/hr/ft}^2$$

Bij de gemiddelde temperatuur van 95°F is :

$$M_{\text{pakel}} = 2 M_{\text{water}} \text{ of } M_{\text{pakel}} = 2 \times 0,723 \times 2,42 \text{ lb/hr/ft}^2$$

De binnendiameter van de pijp is : $\frac{0,652}{12} = 0,0543$ ft

Het getal Reynolds is: $Re = \frac{\rho \cdot G_t}{\mu}$

$$Re = \frac{0,0543 \times \frac{3600 \times 12,5 \times 1,173 \times 2,205}{0,142}}{2 \times 0,723 \times 2,42} = 12600$$

De filmcoëfficiënt h_i is te berekenen met:

$$\frac{h_i D}{k} = 0,027 (Re)^{0,8} (Pr)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14}$$

$$k_{pakel} = 0,33 \text{ Btu/hr/ft}^2/\text{°F}$$

$$D = 0,0543 \text{ ft}$$

$$Re = 12600$$

$$(Pr)^{1/3} = \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3} = \left(\frac{0,01 \times 2 \times 0,723 \times 2,42}{0,33} \right)^{1/3} = 2,05$$

$\left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14}$ wordt 1 gesteld.

$$h_i = \frac{0,33 \times 0,27}{0,0543} \times (12600)^{0,8} \times 2,05 = 641 \text{ Btu/hr/ft}^2/\text{°F}$$

De filmcoëfficiënt h_i heeft betrekking op het binnenoppervlak van de pijp. Bij de vergelijking $Q = UA\Delta T$ wordt voor A het buitenoppervlak genomen.

$$h_{iex} = h_{io} = h_i \frac{ID}{OD} = 641 \times \frac{0,652}{0,750} = 557 \frac{\text{Btu}}{\text{hr/ft}^2/\text{°F}}$$

Berekening drukval in de pijpen.

De wrijvingsfactor f vinden we als functie van het getal Reynolds weergegeven in kern p. 836.

$$\text{Voor } Re = 12600 \text{ is } f = 0,000255 \text{ ft}^2/\text{in}^2$$

De drukval in de pijpen:

$$\Delta p_t = \frac{f G_t^2 L m}{2 g \rho D \rho_t} = \frac{f G_t^2 L m}{5,22 \times 10^{10} D \times 5,4 \rho_t} = \frac{0,000255 \times (12600)^2 \times 16 \times 4}{5,22 \times 10^{10} \times 0,0543 \times 1,173 \times 1} = 3,4 \text{ psi}$$

De totale drukval bij een omkering van 180° is 4x de stuw druk; dus bij n passages:

$$\Delta p_n = \frac{4n}{f} \frac{V^2}{2g} \text{ psi}$$

V = snelheid feet/sec.

f = s.f.

g = versnelling zwaartekracht.

Berekening van V :

De snelheid per pijp en per minuut: $\frac{750}{3.705} / \frac{246}{4} = \frac{3.21}{4.98} \text{ gallon.}$

Capaciteit pijp bij 1 feet/sec snelheid = 1,041 gallon/min.

De snelheid is dus: $\frac{3.21}{1.041} = 3.08 \text{ feet/sec.}$

$$\underline{\underline{\Delta p_n}} = \frac{4n}{f} \frac{V^2}{2g} = \frac{4 \times 4}{1.173} \times \frac{(3.08)^2}{2 \times 32.2} = 2.0 \text{ psi.}$$

Het totale drukverval is: $3.4 + 2.0 = \underline{\underline{5.4 \text{ psi.}}}$

Romprijde

Tussen de schotten nemen we een afstand van 20 in.

Het doorsnoorn oppervlak wordt nu weergegeven door:

$$A_s = \frac{1}{2} \frac{ID \times C \times B}{144 P_t}$$

ID = binnen diameter romp = $21 \frac{1}{4}$ "

C = de afstand tussen 2 pijpen.

B = afstand schotten.

P_t = patroon pijpen: "square pitch".

6.

$$a_s = \frac{1/2 (21 1/4 \times 1/4 \times 20)}{144 \times 1} = 0,3689 \text{ ft}^2$$

$$\text{De massa snelheid } G = \frac{W}{a_s} = \frac{12,5 \times 3600 \times 1,142 \times 2,205}{0,3689} \text{ lb/hr/ft}^2$$

De viscositeit is 2x die van water bij 140° F.

$$\mu_{\text{pukel}} = 2 \times 0,470 \times 2,42 \text{ lb/hr/ft}.$$

De hydraulische diameter $d_e = 4 \times \frac{\text{doorsnede oppervlakte}}{\text{natte wandomtrek}}.$

$$d_e = 4 \left\{ \frac{P_t^2 - \pi \frac{d_o^2}{4}}{\pi d_o} \right\} = \frac{4 \left\{ 1 - 3,14 \left(\frac{3/4}{4} \right)^2 \right\}}{3,14 \times 3/4 \times 12} \text{ ft} = 0,079 \text{ ft}.$$

Het getal Reynolds is: $\frac{d_e \cdot G}{\mu}$

$$Re = \frac{0,079 \times \frac{12,5 \times 3600 \times 1,142 \times 2,205}{0,3689}}{2 \times 0,470 \times 2,42} = 10770.$$

We nemen 25% afgedenken keerschotten. Kern fig 20 geeft de grafische voorstelling van onderstaande vergelijking:

$$\frac{h_o d_e}{k} \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0,14} = 0,36 (Re)^{0,55}.$$

$$\text{Bij } Re = 10770 \text{ is } f_H = \frac{h_o d_e}{k} \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0,14} = 58.$$

$$h_o = 58 \frac{k}{d_e} \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14}$$

$$K_{\text{pukel}} = 0,33 \text{ Btu/hr/ft}^2 \cdot \text{F/ft}.$$

$$d_e = 0,0079 \text{ ft}$$

$$\left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3} = \left(\frac{0,026 \times 2 \times 0,470 \times 2,42}{0,33} \right)^{1/3} = 1,786.$$

$$\left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \text{ waar } = 1 \text{ gesteld}.$$

$$h_o = \frac{58 \times 0,33}{0,0079} \times 1,786 = 431 \text{ Btu/hr/ft}^2 \cdot \text{F}.$$

Berekening drukverval pompzijde

Bij een $Re = 10770$ behoort een wrijvingsfactor:
 $f = 0,0021 \text{ ft}^2/\text{in}^2$ (Kern fig. 29)

per pass

Het aantal keren, dat de pekelstroom de pijpbundel kruist is bij een opening van de baffles van 20 in:

$$\frac{12 \times \text{pijplengte}}{\text{schroefbund}} = \frac{12 \times 16}{20} = 10.$$

$$\text{Het drukverval is: } \Delta p_s = \frac{f \cdot G^2 \cdot L \cdot 20 \cdot 144}{10^{10} \cdot D_2 \cdot \pi \cdot \phi_r \cdot 753} =$$

$$\Delta p_s = \frac{0,0021 \times (307.000)^2 \times \frac{21,25}{12} \times 10}{10^{10} \times 0,079 \times 11,142 \times 1 \times 5,22} = \frac{1,50}{\cancel{0,75}} \text{ psi}$$

Berekening van M_2

Mit de verschillende warmte overgangscoëfficiënten worden de diverse weerstanden berekend, die samen met de 2 vuilfactoren de gezochte M opleveren.

1 overgang warmte pekel-buis:

$$\text{Hiervoor geldt: } h_0 = 431 \text{ BTU/hr/ft}^2/\text{°F.}$$

$$R_0 = \frac{1}{431} = 0,00232.$$

2 vuilfactor warmtepekel zijde: 0,001 Kern 045.

3 weerstand van de wand:

$$R_w = \frac{\alpha}{K} = \frac{2,3}{2\pi K} \log \frac{t_o}{t_i} = \frac{2,3}{2\pi \cdot 26} \log \frac{0,750}{0,652} = 0,00043.$$

$$K_{\text{staal}} = 26 \text{ BTU/hr/ft}^2/\text{°F.}$$

4 vuilfactor koude pekel zijde: 0,001

were lucht betrekking op de binnenvand.

8.

Betrokken op de buitenwand:

$$R_{io} = R_i \frac{ID}{OD} = 0.001 \times \frac{0.652}{0.750} = 0.00087.$$

5 overgang buis - ronde pikel:

$$h_{io} = 557 \text{ BTU/hr/ft}^2/\text{F}.$$

$$R = \frac{1}{557} = 0.00180.$$

$$U_D = \frac{1}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5} = \frac{1}{0.00232 + 0.001 + 0.00043 + 0.00087 + \boxed{0.00180}}$$

$$U_D = \frac{1}{0.00642} = 156 \text{ BTU/hr/ft}^2/\text{F}.$$

Deze waarde klopt dus vrij goed met de aan-
genomen waarde.

