

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

~~T.R. Hanssens en J.F.M. ter Horst.~~

onderwerp:

~~Bereiding van ammoniumsulfaat uit
anhydriet en ammoniumcarbonaat.~~

adres:

T.R. Hanssens,

Schout v. Eykiaan 90, Leidschendam tel: 5598

J.F.M. ter Horst,

Haagweg 164, Rijswijk (ZH), tel: 119831.

datum:

juni 1968.

Inhoud.

	<u>pag.</u>
I. Samenvatting	2
II. Inleiding	4
III. Beschrijving proces	5
IV. Massa- en warmtebalans	6
V. Fysisch-chemische aspecten	15
VI. Berekening apparatuur	22
VII. Economische aspecten	29
VIII. Bijlagen	31
IX. Literatuur	33

I. Samenvatting.

De opdracht was ammoniumsulfaat te bereiden uit anhydriet en ammoniumcarbonaat, met een produktiekapaciteit van 200 ton per dag.

In Nederland wordt de ammoniumsulfaatbereiding volgens deze methode nog niet gevolgd.

In de inleiding op pagina 4 wordt aangegeven waar dit proces reeds wordt toegepast.

De grondstoffen zijn dus:

1. Anhydriet CaSO_4 .Oaq. Aangenomen is dat 70 % uit zuiver calciumsulfaat bestaat. Het rendement is op 90 % gesteld, zodat 63 % van de grondstof wordt omgezet tot ammoniumsulfaat.
2. Een 35 % oplossing van ammoniumcarbonaat. Aangenomen is dat geen verlies van gasvormige ammoniak en kooldioxide optreedt.
3. Gekoncentreerd zwavelzuur, dat in een neutralisator met de 10 % niet omgezette ammoniumcarbonaat wordt omgezet tot ammoniumsulfaat.

Het door mijnbouw verkregen anhydriet wordt gemalen en gezeefd. Als uit analyses blijkt dat de 30 % verontreiniging steenzout bevat, moet dit verwijderd worden, omdat het ammoniumsulfaat als kunstmest wordt toegepast. De verwijdering van natriumchloride kan geschieden door de gemalen stof met warm water te wassen, waardoor het zout oplost en vervolgens te filtreren.

De ammoniumcarbonaatoplossing wordt bereid door kooldioxide onder druk op te lossen in een ammoniakale oplossing.

Voor de omzetting is een reaktietijd van ongeveer 5 uur noodzakelijk. Dit wordt gerealiseerd door 5 geroerde tankreaktoren in serie te gebruiken. De reaktietemperatuur, die 70° moet zijn, wordt in stand gehouden met behulp van een stoommantel rond iedere tank.

Voor de verwerking van de reactieprodukten zijn de volgende apparaten noodzakelijk:

1. roterende vacuümfilters
2. klassificerende kristallisator (Krystal-type)
3. filtrerende centrifuge
4. roterende droogtrommel
5. roterende koeltrommel

Het belangrijkste knelpunt bij dit proces is de filtreerbaarheid van de reactieprodukten. Deze is afhankelijk van het soort verontreiniging in het anhydriet en van de grootte van de anhydrietdeeltjes. Hierop wordt in hoofdstuk V nader ingegaan.

De kosten van de fabriek zijn bepaald met een methode, die een nauwkeurigheid van 30 % heeft. In 1964 zou deze fabriek f 10.000.000,- kosten. De installatiekosten voor eenzelfde fabriek in de Verenigde Staten zouden in 1957 \$ 2.000.000 zijn geweest (zie bijlage 11).

Wat betreft de plaats van de fabriek is het duidelijk dat deze zo dicht mogelijk bij de anhydrietmijn moet komen. Anderzijds is het gewenst dat de fabriek dicht bij een bestaande ammoniakfabriek staat. De benodigde kooldioxide kost dan vrijwel niets vanwege de daarbij behorende synthesesegafabriek.

II. Inleiding.

Ammoniumsulfaat is bij kamertemperatuur een witte, kristallijne stof met rhombische structuur; $d_4^{20} = 1,769$. Het smeltpunt is 513°C . Bij verhitting begint het sulfaat te ontleden bij 100°C , waarbij ammoniumbisulfaat NH_4HSO_4 ontstaat, dat een smeltpunt heeft van 147°C . De oplosbaarheid van ammoniumsulfaat in 100 g water is 70,6 g bij 0°C , en 103,8 g bij 100°C . (lit. 11).

De voornaamste toepassing van ammoniumsulfaat ligt in de landbouw, namelijk als stikstofkunstmest. Verder wordt het gebruikt om samen met andere zouten hout, textiel en isolerend materiaal brandvrij te maken.

Ammoniumsulfaat en chloor tesamen gebruikt men wel om water te desinfecteren (lit. 12).

In de Verenigde Staten wordt aan de westkust de eerste fabriek gebouwd die ammoniumsulfaat uit anhydriet maakt. Dit is een gevolg van het feit dat de natuurlijk voorkomende zwavel vermindert, waardoor de prijs hiervan sterk is gestegen.

Bedrijven die het anhydrietproces al toepassen zijn o.a. B.A.S.F. (Duitsland), O.I.N.A. (Toulouse, Frankrijk) en I.C.I. (Billingham, Engeland).

Een tweede methode om ammoniumsulfaat te bereiden, gaat uit van ammoniak en zwavelzuur (lit. 3).

Ook wordt nog een methode beschreven waarbij gasvormige kooldioxide en ammoniak aan de anhydrietsuspensie wordt toegevoegd (lit. 13).

III. Beschrijving van het proces.

Voor de bereiding van ammoniumsulfaat wordt uitgegaan van anhydriet, dat gemalen en gezeefd wordt en van een 35 % oplossing van ammoniumcarbonaat. Deze stromen worden in een geroerde tankreaktor geleid, waarna de suspensie nog vier andere in serie geplaatste tankreaktoren doorloopt. De vijf reaktoren hebben elk een volume van ongeveer 20 m^3 , waardoor de gemiddelde verblijftijd per tank 1 uur bedraagt. De reaktietemperatuur moet ongeveer 70°C zijn, wat bereikt wordt met behulp van stoommantels rond elke reaktor.

De suspensie die uit de vijfde tank komt, wordt met een roterend filter gescheiden in een oplossing van ammoniumsulfaat en nog niet gereageerde ammoniumcarbonaat en een neerslag van niet omgezet calciumsulfaat, gevormd calciumcarbonaat en onoplosbare verontreiniging, die in de grondstof zat. Omdat dit neerslag een hoeveelheid ammoniumsulfaat zal bevatten wordt het weer gesuspenderd in een water, waarna opnieuw gefiltreerd wordt. De oplossingen die van beide filters afkomen, komen in een neutralisator, waar het niet gereageerde ammoniumcarbonaat met gekoncentreerd zwavelzuur wordt omgezet tot ammoniumsulfaat en kooldioxide.

De ammoniumsulfaatoplossing die ongeveer 40 % is, wordt vervolgens in een vakuümkrystallisator bij 80°C en ongeveer $\frac{1}{4}$ atmosfeer onderdruk ingedampt, waardoor ammoniumsulfaat uitkrystalliseert. De magma die de krystallisator verlaat wordt in een filtrerende centrifuge gescheiden in de kristallen en de oplossing, die weer teruggevoerd wordt in de krystallisator.

De kristallen die vochtig zijn, worden in een droogtrommel gedroogd met behulp van warme lucht, waarna de ammoniumsulfaat kristallen in een koeltrommel met koude lucht worden afgekoeld tot kamertemperatuur.

IV. Massa- en Warmtebalans.

IV 1. Massabalans.

Balans over de geroerde tanks in cascade.

De reaktanten zijn calciumsulfaat en ammoniumcarbonaat. Aangenomen is dat de grondstof voor 70 % uit calciumsulfaat bestaat. Het ammoniumcarbonaat wordt als een 35 % waterige oplossing toegevoegd (lit. 2). Onderstaande reactie vindt plaats:



Evenals in het blokjesschema zullen voor de deelnemende stoffen de volgende symbolen gebruikt worden:

	<u>mol. gewicht</u>
A = CaSO_4	136
B = $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96
C = H_2O	18
D = $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132
E = CaCO_3	100
F = verontreiniging	70 (Aanname)
G = H_2SO_4	98

Een tweede aanname is, dat het calciumsulfaat voor 90 % wordt omgezet.

a. Berekening van de ingaande stromen.

Stel dat x kg/s grondstof (A + F) wordt ingevoerd. Deze bevat $\frac{0.7 \times}{136}$ kmol/s A en $\frac{0.3 \times}{70}$ kmol/s F.

Na de vijfde reaktor is 90 % A omgezet = $\frac{0.9 \cdot 0.7 \times}{136}$ kmol/s. Hieruit is $\frac{0.9 \cdot 0.7 \times}{136}$ kmol/s D ontstaan.

De niet gereageerde B wordt in de neutralisator met G om-

gezet tot D. De invoer van B is dus bepalend voor een gekozen dagproduktie, die op 200 ton is gesteld.

$$200 \text{ ton per dag} = 2,31 \text{ kg/s D} = \frac{2,31}{132} \text{ kmol/s D.}$$

Volgens de reactievergelijking moet ook $\frac{0,7 \cdot x}{136}$ kmol/s B ingevoerd worden, waaruit $\frac{2,31}{132}$ kmol/s D ontstaat.

$$\text{Dus: } \frac{0,7 \cdot x}{136} = \frac{2,31}{132} \longrightarrow x = 3,40 \text{ kg/s (A+F).}$$

$$A = 0,7 \cdot 3,40 = 2,38 \text{ kg/s; F} = 0,3 \cdot 3,40 = 1,02 \text{ kg/s.}$$

$$\text{De invoer van B is: } \frac{0,7 \cdot 3,40}{136} \cdot 96 = 1,68 \text{ kg/s.}$$

$$(B+C) = \frac{1,68}{0,35} = 4,80 \text{ kg/s} \longrightarrow C = 3,12 \text{ kg/s.}$$

De ingaande stromen zijn dus:

$$A = 2,38 \text{ kg/s}$$

$$B = 1,68 \text{ kg/s}$$

$$C = 3,12 \text{ kg/s}$$

$$F = 1,02 \text{ kg/s}$$

b. Berekening van de uitgaande stromen.

Van A is 10 % niet omgezet = 0,24 kg/s.

Van B is eveneens 10 % niet omgezet = 0,1.1,68 = 0,17 kg/s.

Bij de reactie is geen water ontstaan: C = 3,12 kg/s.

De hoeveelheid geproduceerde D is: $\frac{0,9 \cdot 0,7 \cdot 3,40}{136} \cdot 132 = 2,08 \text{ kg/s.}$

Analoog voor E: $\frac{0,9 \cdot 0,7 \cdot 3,40}{136} \cdot 100 = 1,58 \text{ kg/s.}$

De verontreiniging F = 1,02 kg/s.

Balans over de filtratiesektie en de neutralisator.

Het neerslag dat van het tweede filter afkomt bestaat uit de volgende stoffen:

$$A = 0,24 \text{ kg/s}$$

$$E = 1,58 \text{ kg/s}$$

$$F = 1,02 \text{ kg/s}$$

Aangenomen wordt dat het vochtgehalte in dit neerslag ruim 5 % bedraagt; C = 0,15 kg/s.

Wat de oplossing betreft: de componenten B en D zijn niet veranderd. De waterstroom wel, omdat waswater is gebruikt.

De hoeveelheid C, die in de wasser wordt gevoerd, wordt bepaald door de concentratie van de oplossing die naar de kristallisator gaat. Deze oplossing bestaat voor 40 % uit D (lit. 7).

$$D = 2,31 \text{ kg/s}$$

$$(C+D) = \frac{2,31}{0,4} = 5,77 \text{ kg/s} \longrightarrow C = 3,46 \text{ kg/s.}$$

In de neutralisator vindt de volgende reaktie plaats:



De hoeveelheid gevormd water is: $\frac{0,17}{96} \cdot 18 = 0,03 \text{ kg/s.}$

De stroom C die de neutralisator ingaat, moet dus zijn: $3,46 - 0,03 = 3,43 \text{ kg/s.}$

Een balans over de filtratiesektie geeft nu de hoeveelheid waswater C:

$$3,12 + C = 0,15 + 3,43 \longrightarrow C = 0,46 \text{ kg/s.}$$

De benodigde hoeveelheid 100 % zwavelzuur bedraagt:

$$G = \frac{0,17}{96} \cdot 98 = 0,17 \text{ kg/s.}$$

Balans over de kristallisator en centrifuge.

In de kristallisator wordt bij 80 °C het water verdampt.

De oplosbaarheid van D bij die temperatuur is 48 % (lit. 7).

De stroom die de kristallisator verlaat bevat 70 gew.% D, gedeeltelijk kristallijn en deels opgelost (lit. 8).

De hoeveelheid D die van de centrifuge naar de droger gaat is 2,31 kg/s. De kristallen zijn vochtig; aangenomen wordt dat het watergehalte 1,5 % van het totale gewicht is.

Dat betekent: $C = \frac{2,31}{0,985} - 2,31 = 0,0352 \text{ kg/s.}$

In de vochtlaag zit ook een bepaalde hoeveelheid opgelost

D, nml. 48 %. De opgeloste hoeveelheid D ($=D_o$) = $\frac{48}{52} \cdot 0,0352 \text{ kg/s.}$

De kristallijne hoeveelheid is dus $D_k = 2,31 - \frac{48}{52} \cdot 0,0352 = 2,28 \text{ kg/s.}$ Deze D_k komt uit de kristallisator.

Voor de stroom uit de kristallisator gelden de volgende twee relaties:

$$D_k + D_o = 0,7 (D_k + D_o + C) \quad \text{en} \quad \frac{D_o}{C} = \frac{48}{52}$$

Door combinatie van deze twee vergelijkingen en m.b.v.

$D_k = 2,28$ kunnen C en D_o opgelost worden:

$$C = 1,62 \text{ kg/s} \text{ en } D_o = 1,49 \text{ kg/s.}$$

De totale hoeveelheid D uit de kristallisator is dus:

$2,28 + 1,49 = 3,77 \text{ kg/s.}$ De recirculatiestromen zijn dan:

$$C = 1,62 - 0,03 = 1,59 \text{ en } D = 3,77 - 2,31 = 1,46 \text{ kg/s.}$$

Een waterbalans over de kristallisator geeft de verdampte hoeveelheid C:

$$3,46 + 1,59 = C + 1,62 \longrightarrow C = 3,43 \text{ kg/s.}$$

Balans over de droger.

Aangenomen wordt dat het watergehalte van 1,5 % gereduceerd wordt tot 0,1 %. Uit de droger komt dan:

$$D = 2,31 \text{ kg/s en } C = 0,0023 \text{ kg/s.}$$

De hoeveelheid water die verdampt moet worden, is dan:

$$C = 0,0352 - 0,0023 = 0,0329 \text{ kg/s.}$$

IV.2. De warmtebalans.

Hierbij worden de warmtestromen van de produkten berekend als enthalpieën per tijdseenheid, uitgedrukt in kW en met de standaardenthalpie bij 0°C en $760 \cdot 10^{-3} \text{ m Hg}$.

IV.2.a. De warmtebalans van de reactor.

De inkomende stroom heeft een gemiddelde temperatuur van 20°C ; de reactie speelt zich af bij 70°C en verder is de reactie exotherm.

Verdere aannames:

$\bar{c}_p$	H_2O	4,19	$\text{kJ/kg}^{\circ}\text{C}$,
	CaSO_4	84	$\text{kJ/kmol}^{\circ}\text{C}$,
	verontreiniging	84	"
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	84	"
Molecuulgewicht	CaSO_4	136	
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96	
	verontr.	70	
Reactiewarmte	16300	kJ/kmol .	

In:

H_2O	$3,12 \cdot 4,19 \cdot 20 =$	262	kW
CaSO_4	$\frac{0,70 \cdot 3,40}{136} \cdot 84 \cdot 20 =$	29	"
verontr.	$\frac{0,30 \cdot 3,40}{70} \cdot 84 \cdot 20 =$	28	"
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\frac{1,68}{96} \cdot 84 \cdot 20 =$	29	"
		348	kW
Reactiewarmte	$\frac{0,7 \cdot 0,9 \cdot 3,40}{136} \cdot 16300 =$	258	kW

De hoeveelheid warmte, die men moet toevoegen met stoom om de temperatuur van het reactiesysteem op 70°C te houden is met de volgende balans te berekenen :

$$\left(\frac{0,7 \cdot 3,40}{136} + \frac{0,3 \cdot 3,40}{70} + \frac{1,68}{96} + \frac{3,12}{18} \right) \cdot 20(70-20) - \frac{258}{4,19} =$$

$$= Q_{\text{stoom}} \text{ (in kcal/s)}$$

Hieruit volgt $Q_{\text{stoom}} : 160 \cdot 4,19 = 675 \text{ kW}$

De warmtestroom uit de reactoren is dan:

$$675 + 348 + 258 = 1281 \text{ kW}$$

IV.2.b. De warmtebalans over de koeler.

$$\text{In: } \frac{2,31}{132} \cdot 218 \cdot 80 = 306 \text{ kW}$$

$$\text{Uit: } \frac{2,31}{132} \cdot 218 \cdot 20 = 76 \text{ kW}$$

Warmte af te voeren door het koelend medium; hier lucht:

$$306 - 76 = 230 \text{ kW}$$

V.2.c. De warmtebalans over de droger.

$$\begin{array}{rcl} \text{In: } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 & & 305 \text{ kW} \\ \text{H}_2\text{O} & 0,0352 \cdot 4,19 \cdot 80 = & \underline{12 \text{ kW}} \\ & & 317 \text{ kW} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Uit: } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 & & 306 \text{ kW} \\ \text{H}_2\text{O(damp)} & 0,0329 \cdot (551 \cdot 4,19 + 4,19 \cdot 80) = & \underline{87 \text{ kW}} \\ & & 393 \text{ kW} \end{array}$$

Warmte toe te voeren met lucht is dan

$$393 - 317 = 76 \text{ kW}$$

IV.2.d. De warmtebalans over de centrifuge.

Uit: (hoofdstroom)	317 kW
(zijstroom)	
H_2O 1,59 . 4,19 . 80 =	532 kW
$(NH_4)_2SO_4$ $\frac{1,46}{132}$. 218 . 80 =	<u>193 kW</u>
In :	1042 kW

IV.2.e. De warmtebalans over de kristallisator.

Hier zijn er drie warmtestromen, die de kristallisator ingaan; ten eerste de hoofdstroom komende van de neutralisator met een gemiddelde temperatuur van $40^{\circ}C$, ten tweede de retourstroom van de centrifuge en ten derde stoom voor de verdamping.

Uit gaan er twee warmtestromen, respectievelijk de waterdamp en de uitgaande kristal massa.

Behalve de warmtestroom van de stoom kunnen we de andere stromen eerst berekenen en de warmtebalans geeft dan de benodigde warmte die met de stoom moet worden toegevoerd.

Uit:

waterdamp ($80^{\circ}C$) 3,43(4,19 . 80 + 2314) =	9060 kW
kristal massa (zie IV.2.d.)	<u>1042 kW</u>
	10102 kW

In:

hoofdstroom

H_2O 3,46 . 4,19 . 40	= 580 kW
$(NH_4)_2SO_4$ $\frac{2,13}{132}$. 218 . 80	= <u>153 "</u>
	733 kW
retour centrifuge	<u>725 kW</u>
	1458 kW

kristallisatiewarmte (lit.7)
is $48,6 \cdot 10^{-3}$ kJ/kg in 42% oplossing;
dit is hier te verwaarlozen.

Hier uit volgt de H_{stoom} : $10102 - 1458 = 8644$ kW.

IV.2.f De warmtebalans over de neutralisator.



Zie bijlage I voor:

$$\begin{aligned} H_{\text{reactie}} &= + 7,2 && \text{kJ/mol} \\ H_{\text{oplos}} &= - 294,155 && " \\ H_{\text{ionisatie}} &= - 17,2 && " + \\ H_{\text{totaal}} &= - 304,155 && \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

Er gaan de volgende warmtestromen het neutralisatievat in :

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4 (20^\circ\text{C}) & 0,17 \cdot 5,4 \cdot 20 = 18 \text{ kW} \\ H_{\text{totaal}} & 10^3 \cdot \frac{0,17}{98} \cdot 304,155 = 517 " \\ H_{\text{hoofdstroom}} & = \frac{H_h}{(535 + H_h)} \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\text{Uit: (zie IV.2.e.)} \quad 733 \text{ kW}$$

$$\text{Warmtebalans : } 535 + H_h - 733 = 0$$

of: H_h is 198 kW

Nu kan de gemiddelde temperatuur bepaald worden van de stroom na de filtratie en wassing, ofwel de hoofdstroom die het neutralisatievat in komt.

$$\begin{aligned} \phi_{m,\text{in}} \cdot \bar{c}_p \cdot T &= 198 \text{ kW} \\ \text{met } \phi_{m,\text{in}} &\text{ is } 5,68 \text{ kg/sek} \end{aligned}$$

$\bar{c}_p$ is 2,69 kJ/kg. $^\circ\text{C}$
vinden we een gemiddelde temperatuur van 13°C .

IV.2.g. De warmtebalans over de filters en de wasser.

In:

waswater (10°C)

19 kW

hoofdstroom

1281 kW

1300 kW

Uit:

hoofdstroom (13°C)

198 kW

neerslag $\left(\frac{0.34}{136} + \frac{1.98}{100} + \frac{1.02}{70} \right) \cdot 84.13 + 0,15 \cdot 4,19 \cdot 13 = 44 \text{ kW}$

H_{verlies}

$H_v \text{ kW}$

$(240 + H_v)$

Warmtebalans : $1300 - (240 + H_v) = 0$

of: H_v is 1058 kW.

V . Fysische en chemische aspecten.

Een onderzoek naar het reaktiesysteem is verricht door Cordell (lit. 6). Door de reactie van anhydriet met een oplossing van ammoniumcarbonaat mikroskopisch te volgen, bleek dat een paar kleine kristallen calciumcarbonaat gevormd werden op enige afstand van de anhydrietdeeltjes. De gedeeltelijk gereageerde deeltjes werden met zoutzuur behandeld, waarbij de buitenste laag oploste. De volgende reactie moet dus plaats vinden:



De konklusie is, dat de reactie voornamelijk in het anhydriet plaatsvindt, waarbij de sulfaationen vervangen worden door carbonaat-ionen en dat het reaktiefront zich op een onregelmatige manier naar binnen verplaatst. De vergelijking van de omzetting is dus:



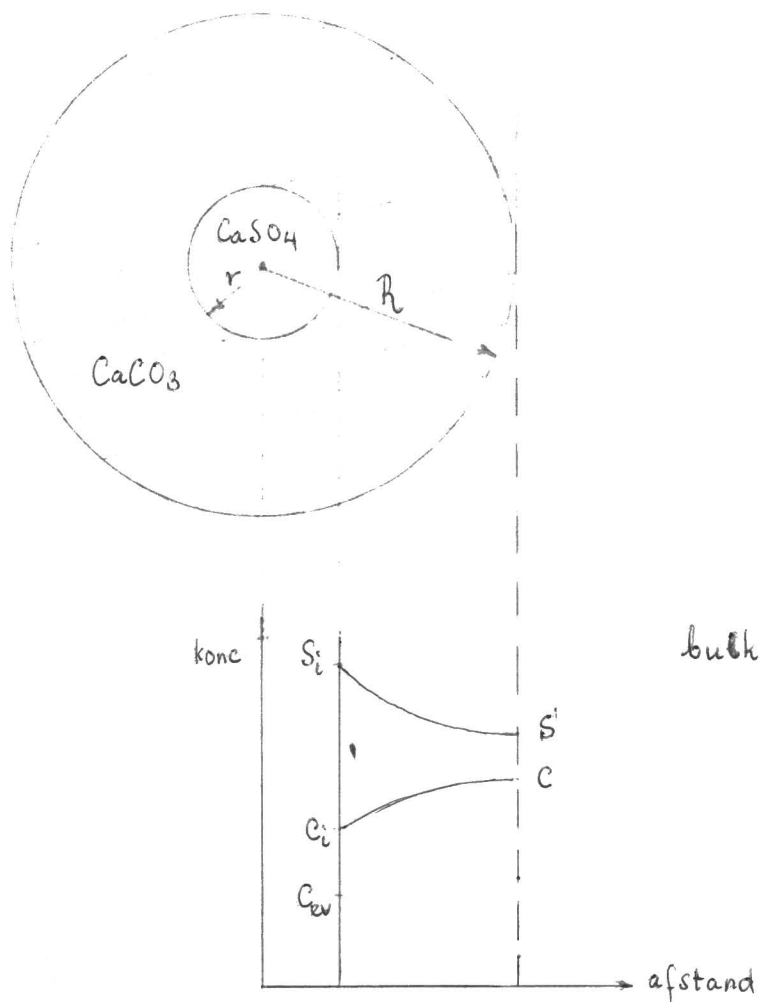
Bovenstaand mechanisme maakt het mogelijk een kinetisch model op te stellen van de reactie.

De mogelijke snelheidsbepalende stappen zijn:

1. Diffusie van de carbonaationen door de grenslaag tussen het deeltje en de omringende vloeistof.
2. Diffusie van de carbonaationen door de kalklaag.
3. Diffusie van de sulfaationen door de kalklaag.
4. De reaktiesnelheid aan het sulfaat-carbonaat grensvlak.

Analyses van oplossingen die ammoniak en kooldioxide bevatten, tonen aan dat de concentratie van de carbonaationen zeer klein is t.o.v. de totale concentratie van de kooldioxide bevattende componenten CO_2 of H_2CO_3 , HCO_3' , CO_3'' , NH_2COOH en $\text{NH}_2\text{COO}'$.

Deze componenten zullen ook door de kalklaag diffunderen, want als carbonaationen aan het reaktiefrent verdwijnen, moeten de andere componenten in carbonaationen worden omgezet om het vloeistofevenwicht te herstellen.



Bovenstaande tekening geeft aan dat een gedeeltelijk omgezet, bolvormig deeltje beschouwd wordt.

Aangenomen wordt dat de concentratie van de kooldioxide bevattende componenten C aan het vast-vloeistof grensvlak gelijk is aan die in de bulk, wat een redelijke aanname is in verband met het roeren van de suspensie. Het zelfde wordt aangenomen voor de concentratie van de sulfaationen S .

In de stationaire toestand is de diffusiesnelheid van de reaktanten:

$$\frac{dN}{dt} = 4 \pi r_1^2 D \frac{dC}{dr_1} = \text{konstant}$$

Integratie tussen de in de tekening aangegeven grenzen geeft:

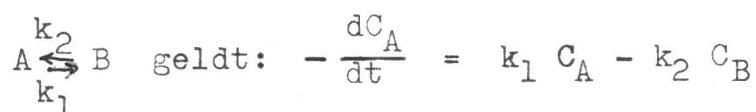
$$\frac{dN}{dt} \int_R^r \frac{dr_1}{r_1^2} = 4 \pi D \int_C^{C_i} dC$$

of: $\frac{dN}{dt} = \frac{4 \pi R r}{R-r} D (C - C_i) \quad (1)$

Een analoge vergelijking ontstaat voor de diffusie van sulfaationen naar buiten:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4 \pi R r}{R-r} D_s (S_i - S) \quad (2)$$

Aangenomen wordt nu dat de reaktiesnelheid van de eerste orde in carbonaationen is. Voor de evenwichtsreactie:



In de evenwichtstoestand is $\frac{dC_A}{dt} = 0$, waaruit volgt

$$C_{A, \text{ev}} = \frac{k_2}{k_1} C_B, \quad \text{zodat} \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_1 (C_A - C_{A, \text{ev}})$$

Voor dit systeem gaat deze vergelijking over in:

$$\frac{1}{4 \pi r^2} \frac{dN}{dt} = k ([CO_3']_i - [CO_3']_{\text{ev}})$$

Met behulp van $[CO_3']/C = E$, ontstaat:

$$\frac{dN}{dt} = 4 \pi r^2 k E (C_i - C_{\text{ev}}) \quad (3)$$

Voor de oplosbaarheidsprodukten van calciumcarbonaat en calciumsulfaat in evenwicht gelden de volgende uitdrukkingen:

$$L_{CaCO_3} = A = [Ca^{++}][CO_3^{--}] = [Ca^{++}] \cdot E \cdot C_{ev}$$

$$L_{CaSO_4} = B = [Ca^{++}][SO_4^{--}] = [Ca^{++}] \cdot S_i$$

Door $[Ca^{++}]$ te elimineren ontstaat: $C_{ev} = S_i \frac{A}{BE}$ (4)

Een verband tussen de verandering van het aantal molen sulfaat met de tijd en de straal wordt gegeven door:

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{d(\frac{4}{3}\eta r^3 \rho)}{dt} = - 4\eta r^2 \rho \frac{dr}{dt} \quad (5)$$

De massabalans over de bulk geeft:

$$C_o = C + S \quad \text{of} \quad S = C_o - C \quad (6)$$

Als de fraktionele konversie η gedefiniëerd wordt als de verhouding van het aantal omgezette molen calciumsulfaat en het oorspronkelijk aantal molen, ontstaat:

$$\eta = \frac{R^3 - r^3}{R^3} = 1 - \frac{r^3}{R^3} \quad (7)$$

Ter vereenvoudiging wordt nu aangenomen dat $D = D_s$.

Uit de vergelijkingen (1) en (2) worden C_i en S_i opgelost. S_i wordt in vgl.(4) gezet, waarbij S vervangen wordt door $C_o - C$ vgl.(6). De ontstane uitdrukkingen van C_i en C_{ev} worden dan in vgl.(3) ingevuld. Daarna wordt dN/dt geëlimineerd met behulp van vgl.(5) en de straal geïntegreerd van R tot r en de tijd van 0 tot t . Nu ontstaat de volgende uitdrukking:

$$\frac{\rho}{KE}(R-r) + \frac{\rho}{D}(1 + \frac{A}{BE}) \left[\frac{1}{2}(R^2 - r^2) + (\frac{r^3}{3R} - \frac{R^3}{3}) \right] = \int_0^t \left[C - \frac{A}{BE}(C_o - C) \right] dt$$

Tenslotte wordt met vgl.(7) verkregen:

$$\int_0^t \left[C - \frac{A}{BE}(C_0 - C) \right] dt = \frac{\rho R^2}{6D} \left(1 + \frac{A}{BE} \right) \left[1 + 2(1-\eta) - 3(1-\eta)^{\frac{2}{3}} \right] + \frac{\rho R}{kE} \left[1 - (1-\eta)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (a)$$

De linker term is een concentratie-tijd integraal. De eerste term rechts geeft de diffusieweerstand door de kalklaag en de tweede term de reaktieweerstand.

De massabalans over iedere tank is:

$$\phi_{m, CaSO_4} (\eta_j - \eta_{j-1}) = \phi_{v, opl} (C_{j-1} - C_j)$$

$$\text{of: } \phi_m \eta_{j-1} + \phi_v C_{j-1} = \phi_m \eta_j + \phi_v C_j \quad (b)$$

Als het gemalen anhydriet uit deeltjes zou bestaan met dezelfde straal R, is het mogelijk om met behulp van de vergelijkingen (a) en (b) de concentratie C en de konversiegraad η in iedere tank te berekenen, aangezien de konstanten A/BE, ρ , D en k bekend zijn (lit. 6).

In werkelijkheid is er echter een grote spreiding in deeltjesgrootte. Het is daarom pas mogelijk de werkelijke konversie per tank te berekenen, als deze deeltjesgrootteverdeling bekend is door middel van zeefanalyses.

Om nu toch een indruk te krijgen van de konversie, zullen de vergelijkingen (a) en (b) opgelost worden voor een voeding met deeltjesstraal $R = 100 \mu$.

$$\begin{array}{lll} E = 1,6 \cdot 10^{-4} & A/BE = 1,9 \cdot 10^{-2} & D = 7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{uur} \\ k = 2,6 \text{ m/uur} & \rho = 16,5 \text{ kmol/m}^3 & t = \tau = 1 \text{ uur} \end{array}$$

$$\phi_{m, \text{CaSO}_4} = 2,38 \text{ kg/s} = 63 \text{ kmol/uur}$$

$$\phi_{v, \text{opl}} = 15,5 \text{ m}^3/\text{uur}$$

$$C_o = 4,07 \text{ kmol/m}^3$$

In onderstaande tabel zijn de resultaten weergegeven:

tank	η in %
1	67
2	89,1
3	96,4
4	98,8
5	99,6

Een nevenprodukt is het neerslag dat van de filters afkomt. Het bestaat voornamelijk uit calciumcarbonaat. De rest is het niet omgezette calciumsulfaat en de verontreinigingen en eventueel niet uitgewassen ammoniumsulfaat. Als nog ammoniumsulfaat aanwezig is, is het mengsel geschikt voor landbouwdoeleinden.

Als men het neerslag wil gebruiken voor cementbereiding, is het echter noodzakelijk dat praktisch al het ammoniumsulfaat verwijderd is.

Wat betreft de eisen die aan de anhydrietvoeding gesteld moeten worden, kan het volgende gezegd worden. Enerzijds zal een fijn gemalen grondstof een groot kontaktoppervlak hebben, wat gunstig is voor de omzetting. Anderzijds wordt de filtreerbaarheid van de gevormde calciumcarbonaat-deeltjes moeilijker naarmate deze kleiner zijn. Een compromis is dus noodzakelijk: redelijk grote deeltjes, die een langere reaktietijd vereisen, maar de filtratie mogelijk maken.

De kristallen ammoniumsulfaat moeten gemakkelijk door landbouwmachines gedistribueerd kunnen worden, zodat de grootte van deze kristallen van belang is. De specificaties variëren echter van zowel producenten als afnemers.

Het is ook van belang dat het vochtgehalte in het produkt niet groter is dan 0,1 % , omdat anders de kristallen aan elkaar koeken (lit. 7).

VI. Berekening apparatuur.

De reaktor.

Wij hebben vijf tankreactoren in cascade gekozen gezien de volgende beschouwingen:

Wat betreft de verblijftijdspreiding is het niet meer essentieel of men 4,5 of 10 reactoren neemt, want de verblijftijdspreiding begint dan te lijken op die van een buisreaktor. De longitudinale menging is natuurlijk bij 3 tanks wel erg groot in vergelijking met de propstroom-reaktor.

Het roervermogen is evenredig met d_r^3 , zodat een grote reaktor, waarbij de verhouding van de roerderdiameter en die van de tank een vaste waarde is om een gunstige axiale stroming te verkrijgen, het vermogen met de derde macht doet toenemen.

Veel kleine reactoren betekenen echter extra installatiekosten van bijvoorbeeld roerwerken en vereisen een groter benodigd grondoppervlak.

De keuze van het aantal reactoren is dus een optimaliseringsprobleem.

Berekening van het reaktorvolume.

Gemiddelde verblijftijd per tank t	= 1 uur
$\phi_{m, \text{grondstof}}$	= 3,40 kg/s
Stel: $\bar{\rho}_{\text{grondstof}} = \rho_{\text{CaSO}_4}$	= 2960 kg/m ³
———— $\phi_{v, \text{grondstof}}$	= 1,17 · 10 ⁻³ m ³ /s
$\phi_{m, \text{opl}}$	= 4,80 kg/s
$\phi_{35\% \text{ opl}}$	= 1116 kg/m ³
———— $\phi_{v, \text{opl}}$	= 4,31 m ³ /s

$$\phi_{v,tot} = (4,31+1,17) \cdot 10^{-3} = 5,48 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{Volume van de reaktor: } \phi_{v,tot} \cdot t = 5,48 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 = \underline{\underline{20 \text{ m}^3}}$$

Materiaal tank: koolstofstaal; overlooprand: gietijzer.

$$\text{Neem: } \frac{\text{hoogte vat}}{\text{diameter vat}} = 2,5$$

Daaruit volgt:

$$\text{diameter} = 2,200 \text{ m}$$

$$\text{hoogte} = 5,260 \text{ m}$$

$$\text{totale hoogte (20\% extra)} = 6,310 \text{ m}$$

(zie detailtekening)

Roerwerk

Om een goede menging te krijgen en om de deeltjes in suspensie te houden moet geroerd worden. Hiervoor kan zowel een turbine- als een propellerroerder gebruikt worden. Beide geven een goede axiale stroming.

Gekozen is een zesbladige turbineroerder en een toerental van ongeveer 100 omwentelingen per minuut. De aandrijfmoter heeft een toerental van 1420 omw./min. We moeten een reductie krijgen van 1:16 d.m.v. V-snaar overbrenging (zie brochure "Vivatex"). Deze brochure geeft:

profiel C : 22 x 14 mm

minimale pulley diameter: 200 mm per snaar

$$\text{Daaruit volgt: remsnelheid} = \pi \cdot 0,2 \frac{1420}{60} = 14,9 \text{ m/s}$$

Het over te brengen vermogen per snaar is dan 7,5 pk.

$$\text{De omspannen boog is: } 180 - \frac{60(d_{\text{grote p.}} - d_{\text{kleine p.}})}{d_{\text{grote p.}}}$$

$$= 180 - 45 = 135^\circ$$

De korrektiefactor bij $135^\circ = 0,87$

Het overgebracht vermogen per snaar is dan: $\frac{7,5}{0,87} = 8,63 \text{ pk.}$

De belastingsfaktor(voor ventilatoren, roerwerken etc) = 1,25

Dan is het effectief aantal pk's per snaar: $8,63 \cdot 1,25 = 10,8 \text{ pk.}$

Nodig zijn 4 snaren $\longrightarrow 4 \cdot 10,8 = 43,2 \text{ pk.}$

De wasser.

$$\phi_{m, \text{waswater}} = 0,46 \text{ kg/s}$$

$$\rho_{\text{water}} = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\longrightarrow \phi_{v, \text{waswater}} = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\phi_{m, \text{neerslag}} = 2,99 \text{ kg/s}$$

$$\text{Stel: } \rho_{\text{neerslag}} = 2960 \text{ kg/m}^3$$

$$\longrightarrow \phi_{v, \text{neerslag}} = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{Dus: } \phi_{v, \text{tot}} = (0,46 + 1,01) \cdot 10^{-3} = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

Aanname: gemiddelde verblijftijd is 15 minuten.

Dan is het volume van de wasser:

$$15 \cdot 60 \cdot 1,47 \cdot 10^{-3} = \underline{\underline{1,5 \text{ m}^3}}$$

De neutralisator.

Op analoge manier:

$$\phi_{m, \text{opl}} = 5,68 \text{ kg/s ; stel } \rho = 1200 \text{ kg/m}^3 \longrightarrow \phi_v = 4,74 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\phi_{m, \text{H}_2\text{SO}_4} = 0,17 \text{ kg/s; } \rho = 1840 \text{ kg/m}^3 \longrightarrow \phi_v = 9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{Dus: } \phi_{v, \text{tot}} = 4,74 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s; } t=15 \text{ min.} \longrightarrow$$

$$V_{\text{neutralisator}} = \underline{\underline{4,5 \text{ m}^3}}$$

Het filter.

In een kontinu drukfilter vindt de drukopbouw plaats doordat de uitgang een steeds kleinere doorsnede krijgt. Dit type filter is zeer geschikt om bv. papierpulp te filtreren.

Maar filtratie van niet kompressibele deeltjes zal te grote slijtage veroorzaken. Daarom is een roterend vacuumfilter gekozen, waarvan globaal de afmetingen zijn bepaald.

Aannames:

toerental n = 2 omw/min.
 koekdikte = 5 mm
 lengte filter = 2 m
 porositeit van de koek ϵ = 0,5

Als de omtreksnelheid van het filter v m/s bedraagt, is het afgeschraapte volume per tijdseenheid:

$$\phi_v = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot v \quad \text{m}^3/\text{s}$$

De omtreksnelheid $v = \frac{\pi n}{60} \cdot d_{\text{filter}} \quad \text{m/s}$

$$\phi_{v, \text{koek}} = \frac{2,99}{2960} \cdot \frac{1}{\epsilon} = \frac{2,99}{2960} \cdot 2 \quad \text{m}^3/\text{s}$$

$$\phi_v = \phi_{v, \text{koek}} \longrightarrow$$

$$d_{\text{filter}} = \frac{2 \cdot 2,99}{2960} \cdot \frac{60}{2} \cdot \frac{1}{2,5 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{2 \text{ m}}}$$

Berekening warmtewisselaar voor de kristallisator.

De warmtewisselaar (ww) moet een verzadigde oplossing van ammoniumsulfaat opwarmen voor de verdampingsectie van een zogenaamde "Krystal"-kristallisator. In die verdamper wordt dan een zekere oververzadiging bereikt door verdamping van het oplosmiddel.

In de ww mag uiteraard geen verdamping optreden met als gevolg zoutafzetting in de ww met alle nare gevolgen. Er is namelijk nog een hydrostatische druk te overwinnen tussen de uittree van de ww en de verdampersectie.

We kiezen een verticale ww, omdat we te maken hebben met een vloeistof, die tegen het kookpunt aanzit.

Te verwarmen:

$\dot{Q}_m$	10,50	kg/s
T_{in}	58,4	°C
T_{uit}	90	°C
$\bar{c}_p$	4,19	kJ/kg.°C

met stoom van 150°C

$$\begin{aligned} \text{Dus } \Delta T_{in} &= 150 - 58,4 = 91,6 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \Delta T_{uit} &= 150 - 90 = 60 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\text{Hier uit volgt } \Delta T_{\log \text{ gem.}} = \frac{\Delta T_{in} - \Delta T_{uit}}{\ln (\Delta T_{in} / \Delta T_{uit})} = 74^\circ\text{C}$$

Verwarmend oppervlak A is te berekenen met

$$\begin{aligned} \dot{Q}_w &= U \cdot A \cdot \Delta T_{\log \text{ gem.}} \quad \text{in kW} \\ \text{war rin } \dot{Q}_w &= 10,5 \cdot 4,19 \cdot (90 - 58,4) = 1390 \text{ kW} \\ U & \text{ (11; tabel III-1) } \quad 1000 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\text{Hier uit volgt } A \text{ is } 13,3 \text{ m}^2.$$

We kiezen nu de volgende pijp

$$d_{\text{inwendig}} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$d_{\text{uitwendig}} = 32 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\text{oppervlak per lengte} = 0,0785 \text{ m}^2/\text{m}$$

$$\text{Dus totale lengte pijpen} = \frac{18,8}{0,0785} = 240 \text{ m}$$

Voor warmtetransport bij turbulente stroming

$$\text{Turbulent voor } Re = \frac{\langle v \rangle d}{\nu} > 10^4$$

$$\text{voor } d_{\text{inwendig}} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\text{en } Re > 10^4, \text{ dan een } \phi_v = 0,800 \text{ m}^3/\text{hr}$$

$$\text{en dan } \langle v \rangle = 0,55 \text{ m/s}$$

$$\text{dichtheid vloeistof} = 1200 \text{ kg/m}^3$$

$$\phi_m = 10,5 \text{ kg/s}$$

$$\text{hier uit volgt } \phi_v = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{of per uur} = 31,5 \text{ m}^3$$

$$\text{het aantal pijpen is dan } \frac{31,5}{0,800} = 40$$

$$\text{met totale pijplengte} = 240 \text{ m}$$

$$\text{wordt de lengte} = \frac{240}{40} = 6 \text{ m}$$

kieszen we 3 passes, dan wordt de lengte 2 m,

dan ook 120 pijpen.

De berekening van de uitwendige maten van de ww:

$$\text{Diameter ww met } D_i = m \cdot t$$

$$\text{waarin } t \text{ is steek pijpen is } 1,4 \cdot d_{\text{uitwendig}} = 45 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

m is 11,13 volgens tabel V.D.I.

$$\text{dus } D_i = 11,13 \cdot 4,5 \cdot 10^{-3} = 0,510 \text{ m}$$

$$2 \cdot \frac{1}{2} \cdot d_{\text{uitwendig}} = 0,032 \text{ m}$$

$$\text{afstand pijpbundel tot wand, 2-maal} = 0,090 \text{ m}$$

$$\text{voor tussenschotten van de 3 passes} = 0,030 \text{ m}$$

$$\text{Inwendige diameter} = 0,662 \text{ m}$$

$$\text{met een wanddikte mantel} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\text{wordt de uitwendige diameter: } 0,662 + 2 \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 0,664 \text{ m}$$

Diameter pijp van de produkt-invoer en uitvoer van de ww:
nemen we een gemiddelde vloeistof-snelheid 3 m/s
dan vinden we voor het oppervlak van de doorsnede
circa $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

Dan is de diameter $62,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (2 1/2 inch)

VII . Economische aspecten.

Om een ruwe schatting te maken van de investeringskosten van deze chemische fabriek werd gebruik gemaakt van een methode ontwikkeld door Zevnik en Buchanan en verder door Jansen (10) omgewerkt tot Westeuropese normen geldend in 1964.

Deze methode leidt snel tot een resultaat en geeft een nauwkeurigheid van 30%; de zogenaamde moeilijkheidsfactor-methode of " complexity factor method".

Ook kan voor andere produktiecapaciteiten de volgende vergrotingsregel, of zestiende-regel toegepast worden:

$$I_1/I_2 = (P_1/P_2)^{0,6}$$

waarin I investeringskosten en
P produktiecapaciteit.

Berekening van 200 ton/dag ammoniumsulfaatfabriek-kosten in 1964 voor Westeuropese normen:

a) Aantal functionele eenheden (N):

- | | |
|---------------------|--------------------------|
| 1. malen en zeven | 7. kristallisator |
| 2. reactor | 8. centrifuge |
| 3. filtratie | 9. droger |
| 4. slurrytank | 10. koeler |
| 5. filtratie | 11. opslag en transport. |
| 6. neutralisatievat | |

Dus N is 11.

b) De drukfactor (f_p): $f_p = ({}^{10}\log \frac{p_m}{p_o})$

waarin p_m is minimum-(maximum-) druk

p_o is atmosferische druk

met p_m is 0,75 atm vinden we een f_p is 0,012.

c) De temperatuurfactor (f_T):

Voor T groter dan 290°K geldt

$$f_T = 0,013 \left(\frac{T-290}{100} \right)$$

en voor

T kleiner of gelijk aan 290°K geldt

$$f_T = 0,20 \times \left(\frac{290-T}{100} \right)$$

I

In ons geval is 80°C de maximum optredende temperatuur in ons proces; nl. de werkingstemperatuur van de kristallisator.

Dan volgt met die temperatuur f_T is 0,011.

d) De materiaalfactor (f_M):

deze factor kiezen we uit een tabel, waarbij in aanmerking dient te worden genomen uit welke materialen onze apparaten zijn opgebouwd.

Wij kiezen f_M is 0,01.

e) "complexity factor" (CV):

$$(CV) = 2.10^{(f_p + f_T + f_M)} = 2.10^{0,033}$$

of circa 2

f) Kosten in guldens (in 1964) per functionele eenheid met een (CV) is 2 en een productiecapaciteit van 70000 ton/jaar zijn (grafiek diss. Jansen)
700000 guldens per functionele eenheid.

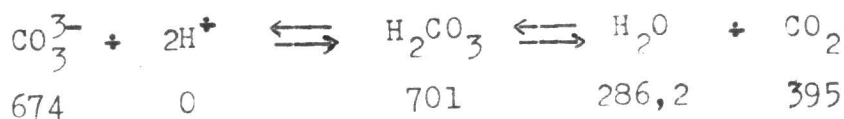
g) Kosten fabriek in 1964: $N \cdot 700000 \cdot 1,33 =$

$$10.10^6 \text{ gulden}$$

VIII Bijlage I

Berekening van de reactie-, ionisatie- en oploswarmte van zwavelzuur in de het neutralisatievat.

De toegepaste methode en de gezochte grootheden zijn gevonden in "Int. Crit. Tables" (9).



$$H_{\text{reactie}} = (286,2 + 395) - 674 = 7,2 \text{ kJ/mol}$$



$$H_{\text{ionisatie}} = -(885 - 867,8) = -17,2 \text{ kJ/mol}$$

$\frac{0,17 \text{ kmol/sek}}{98}$ H_2SO_4 oplossen in $\frac{3,43}{18} \text{ kmol/sek}$ H_2O
bij 40°C

$$\longrightarrow X_2 \text{ is } \frac{0,17/98}{3,43/18 + 0,17/98} \quad \text{is circa } 10^{-2}; \text{ hier hoort}$$

een $-H_2$ 869,60 bij

$\longrightarrow X_1$ is dan circa 1, en hier hoort bij $-H_1$ 285,459.

$$\text{Dan is } H_{\text{oplos}} = (-10^{-2} \cdot 869,60 - 1 \cdot 285,459) = -294,155 \text{ kJ/Mol}$$

Bijlage II

Installatiekosten (V.S. 1957) (2).

produktiecapaciteit 200 ton ammoniumsulfaat per dag

24-hrs operatie.

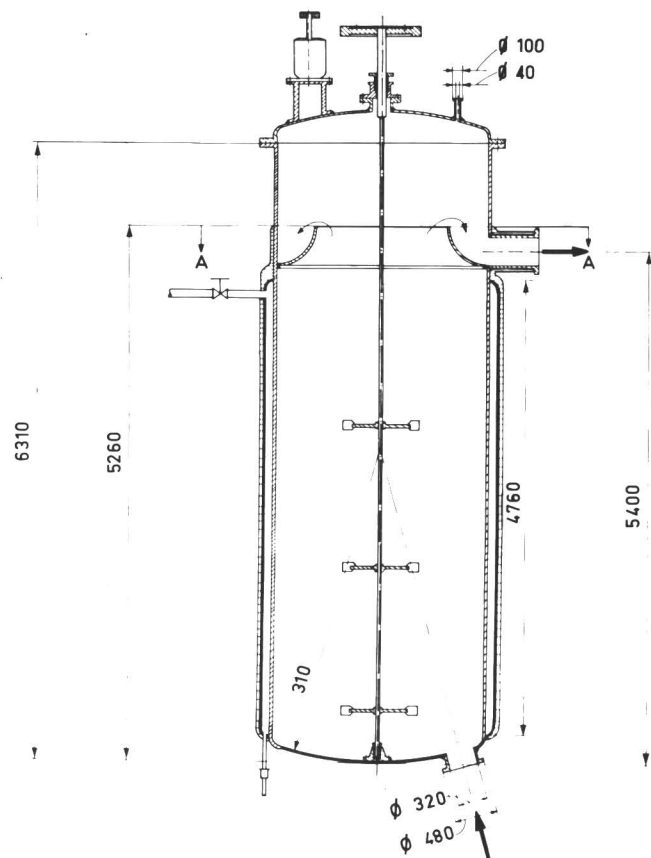
-anhydrite mills, storage and accessories	\$ 51,000 ^{*)}
-ground gypsum bins and dosing scales	" 15,000
-reaction and slurring equipment	" 34,300
-carbonizer	" 21,000
-chalkfilters, pumps and liquor tanks	" 75,500
-evaporators and neutralization tank	" 221,000
-continuous centrifuges and accessories	" 60,000
-rotary product dryers	" 20,000
-chalk equipment, including raw material and product storage steam generation plant, water treatment and bagging	<u>" 175,000</u>

Total erected plant cost \$ 1,977,800

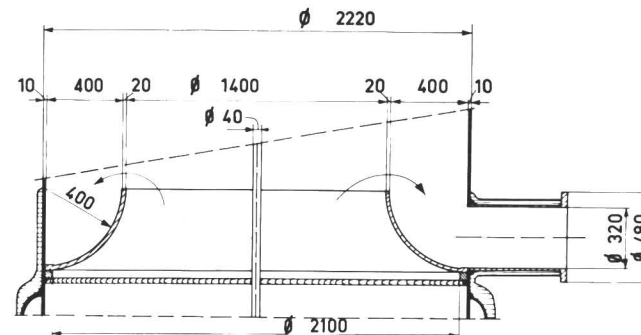
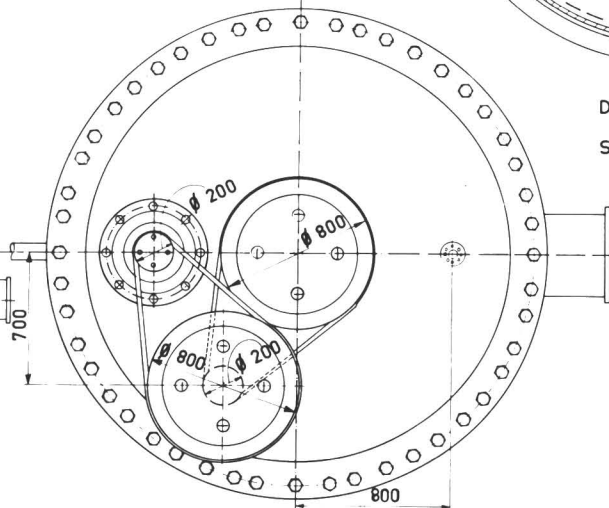
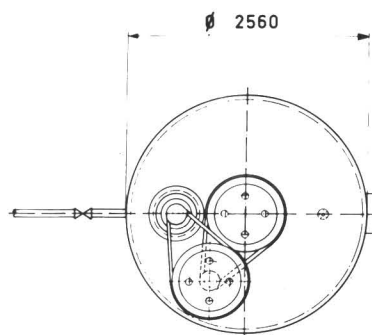
*)
prices in U.S.-dollars for 1957.

XI. Literatuur.

- (1) Anon., Chem. Weekblad, 64 (1 maart 1968), 21
- (2) Hardy W.L., Ind. Eng. Chem., 49 (nr.2 1957), 57A
- (3) Ullmanns Encykl. der techn. Chem., 3 (1953), 3^edr, 615 ev.
- (4) Anon., Ind. Chem., 28 (1952), 161-169
- (5) Anon., Ind. Chem., 25 (1949), 81
- (6) Cordell G.E., Ind. Eng. Chem., 7 (nr 2, april 1968)
- (7) Sauchelli V., Fertilizer Nitrogen, Monograph Series, 278 ev.
- (8) Higson G.I., Chem. & Ind., (1951), 750-754
- (9) Int. Crit. Tables, V, 1^edr, 169 ev.
- (10) Jansen J.L.A., Dissertatie Delft (1967), 55 ev.
- (11) Kirk-Othmer, Encycl. of chem. Techn., 2 (1963), 329
- (12) Oss, J.F. van, Warenkennis en Technologie, I (1956), 253
- (13) Roy, A.K. a.o., Ind. J. Techn., (1963), 258-260

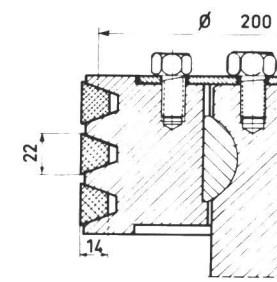


SCHAAL 1:20



DOORSNEDE A - A

SCHAAL 1:10



SCHAAL 1:1.

GEROERDE TANKREACTOR MET
STOOMVERWARMINGSMANTEL.
JUNI 1968. T. R. HANSSENS.

(Handwritten signature)

