

Magnesium uit zeevater door
electrolyse van gesmolten $MgCl_2$.

Kort résumé van het eerste deel (bewerkt door de heer Rademaker)

De opzet is een fabriek met een jaarproductie van 1700 ton, d.i. een dagproductie van 5000 kg. Mg . Hier toe wordt dagelijks 4800 m³ zeevater verwerkt, dat gemiddeld 0,14% Mg bevat. Dit Mg wordt in een mengbak nageslagen met een dikke kalkmelk (verkregen door branden van kalksteen en blussen van de ongebluste kalk) en het gevormde $Mg(OH)_2$ laat men bezinken in grote thickens. Na filtratie van het $Mg(OH)_2$, dat ook iets $Ca(OH)_2$ bevat, wordt dit met 10%-ig HCl -oplossing gementaliseerd en de verkregen 11%-ige oplossing van $MgCl_2$ ingedampt in een spray-drier onder direct contact met hete verbrandingsgasen. Uit deze spray-drier resulteert een 40%-ige oplossing van $MgCl_2$, en welk per dag:

27 ton $MgCl_2$
1,16 ton $CaCl_2$
39,3 ton H_2O .

Deze oplossing bevat vast $NaCl$ en $CaSO_4$, dat terugwekt van de hoge concentratie in de spray-drier uitgekristalliseerd is.

Beschrijving van het tweede deel der fabriek.

1). Roterend filter.

De nitgekrystalliseerde zouten, welke in de 40%-ige oplossing voorkomen, zijn afhankelijk van met het $\text{Mg}(\text{OH})_2$ meegeprecipiteerde NaCl en CaSO_4 met het koudwater. Deze zouten worden van de oplossing gescheiden door deze over een roterend filter 1, br. van het Olivertype, te leiden. Oorzaken de houdbaarheid te filteren, zout slechts gering is zal de grootte van het filter in hoofdzaak bepaald worden, door de snelheid, waarmee de oplossing gefiltreerd kan worden. Deze snelheid hangt nauw samen met de viscositeit van de oplossing.

2). Spray-drier.

De gefiltreerde oplossing wordt gepompt naar een reservoir², dat zich boven de spray-drier 3 bevindt. Met behulp¹ van een stoomspiraal wordt ze verwarmd tot 150°C . In de spray-drier 3 wordt de 40%-ige Mg -oplossing gedehydrateerd met behulp van hete lucht gassen volgens een patent van S. B. Heath en F. R. Minger (U.S.P. 2.277.827) van de Dow Chem. Corp. Deze auteurs geven aan, dat de temperatuur, waarbij het drogen moet plaatsvinden, hoger dan 350°C moet zijn, terwijl de uitlaattemperatuur van de gassen niet beneden 100°C mag komen in verband met water.

opname door het in de spray-drier gevormde $\text{MgCl}_2 \cdot 1,1-1,8 \text{H}_2\text{O}$.
 Deze methode van ontwatering schijnt goede resultaten te
 geven en werd dan ook in één van Dow's magnesium-
 fabrieken toegepast. Er ontstaat een product, dat direct
 voor elektrolyse geschikt is, mits $\frac{1}{2}$ de elektrolyse wordt
 uitgevoerd volgens een reeds ouder patent van Dow, dat
 verder in dit verslag nog ter sprake zal komen.
 Hier volgt eerst een beschrijving van de werkwijze.

Beschrijving der ontwatering van het MgCl_2 .

De 40% -ige oplossing wordt via een leiding met
 afsluiten van het reservoir 2 gevond naar de
 verstuiver, welke boven in de spray-drier 3 is
 aangebracht. De verstuiving vindt plaats, doordat de
 oplossing tegen de binnenwand van een snel roterende,
 afgeplatte, halve conus vloeit, waardoor de vloeistof-
 druppels in de ruimte gestingerd worden. Ze komen
 hier in nauw contact met ^{een} snel verweerde stroom
 van hete gasen, welke tangenciaal boven in de
 kamer worden aangevoerd. Dit zijn rookgasen,
 welke in de kamer 22 van hun oorspronkelijke
 temperatuur (ca 300°C) met behulp van brandend
 generatorgas worden verhit tot $600-700^\circ\text{C}$, vervolgens
 erijfe in de leiding aangebrachte luchtfilter
 passeren en daarna in de kamer treden.
 De luchtfilter dienen om vliegstof en roetdeeltjes
 in de rookgasen tegen te houden. Ze zijn van

? het type viskeuze filter, zoals beschreven in Perry, p. 1878. Het filtermedium is metaalgaas, bestreken met een hoog viskeuze stof. Een filterroos kan uit de luchtleiding ~~gevoerd~~^{genomen} worden ter verwijdering van de stof, waarna het weer aangebracht kan worden op zijn plaats, nadat het opnieuw bestreken is. Op deze wijze wordt verzekerd dat het in de spray-druin gevormde droge MgCl_2 zo weinig mogelijk verontreinigingen bevat.

De snelheid van de hete gasstroom wordt geregeld met betrekking tot de voedingsnelheid van de MgCl_2 -oplossing, zodat de uitgangstemperatuur niet boven 100°C komt.

Het tot MgCl_2 1,5 g gedehydrateerde magnesiumchloride zet zich als een fijn poeder onder in de spray-druin af en wordt via een afsluitbare mezelopen in de leiding 7 met een snelle luchtstroom, verheven door middel van de exhauster 8.

De hete gasen uit de spray-druin worden bij een temperatuur, hoger dan 100°C , uit de kamer weggezogen. Voor de nitroafleiding is een scherm aangebracht om zoveel mogelijk vaste deeltjes tegen te houden. Waar dit niet geheel gebeurt wordt nog meegenomen magnesiumchloride verwijderd in de separator 4, waarna de gasen tusselotje via de grote exhauster 5 (welke de gehele gasstroom onderhoudt) in de scrubber 6 terechtkomen en in de buitenlucht verdwijnen. In de scrubber 6

worden de laatste resten N_2Cl_2 en tevens het winnige door ontleding ontstane HCl opgelost in water, dat boven in de zeebuis verspreid wordt.

Het N_2Cl_2 , dat zich in de separator 4 heeft afgezet, wordt eveneens ~~door~~ via een afschut in de transportleiding 7 meegerogen.

Deze leiding voert ten slotte naar een separator 9, welke de vaste stof van de lucht scheidt.

De vaste stof valt van de separator in een voorraadsilo 10. Aan de fijne poedervorm, waarin ze zich bevindt, niet geschikt is voor directe voeding aan de cel moet ze eerst gebrikettend worden. Hiertoe wordt het poeder, dat een dichtheid heeft van ca. $9,1 \text{ kg/l}$ (vulgewicht) in een schroeffers 11 samengeperst tot een dichtheid van ca. $0,6 \text{ kg/l}$, en verkrijgt vervolgens tussen twee walzen 12 een dichtheid van $1,2 \text{ kg/l}$, door samenpersing onder een druk van $350-700 \text{ kg/cm}^2$. De grote stukken worden tot kleinere gebroken in de crusher 14 en vallen ten slotte op een zeef 15.

Het materiaal van de fijne afwerking komt van hier in de voorraadsilo voor de cellen terecht. Het grove gaat terug naar de crusher, terwijl het fijne materiaal met een luchtstroom meegerogen wordt en weer in de transportleiding 7 terecht komt.

Grootte van de spray-drier.

We willen een zeer ruwe schatting maken van de

hoeveelheid hete gasen, die per uur aangerozen worden, worden om de vereiste hoeveelheid water te verdampen en de hiermede in verband staande grootte van de spray-drier.

De inname bedraagt per 24 h.: 24 ton Nyl_2
1,16 ton CaCl_2
39,3 ton H_2O .

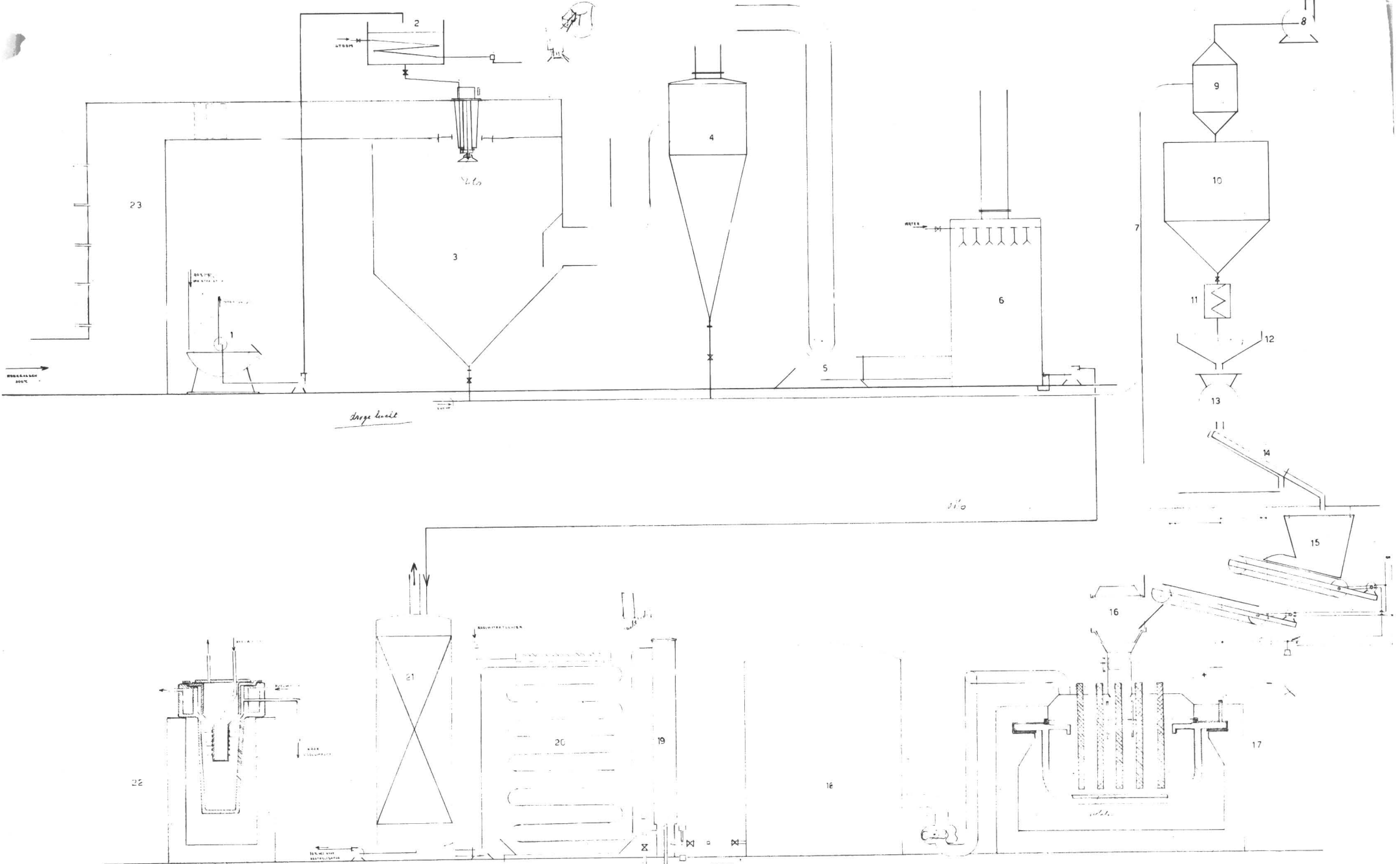
Dat is per uur: 1123 kg Nyl_2
40,3 kg CaCl_2
1637 kg H_2O .

Nemen we aan, dat dehydratatie optreedt tot Nyl_2 1,5% (dat is, met verweering van het CaCl_2 , op 1123 kg Nyl_2 : $\frac{1123}{95,2} \times 1,5 \times 100 = 319$ kg H_2O), dan moet dus per uur $(1637 - 319) = 1318$ kg H_2O verdampt worden.

De snel wisselende, intermitterende, hete gasstrom (temp. en 600°C) en de zeer fijne verstoven vloeiingspulsels bevorderen een goede warmteoverdracht en een hoge verdampingsnelheid.

Versnedenstellen we, dat het ontwateringsproces zithen valt in de volgende fasen: #

- 1) directe verdamping van het water, waarin Nyl_2 6% opgelost is, aannemende dat dit bij de hooftemp. van de 40% -ig oplossing geschiedt, zijnde 150°C (we maken inname slechts een ruwe schatting). In Nyl_2 6% komt op 95,2 Nyl_2 100 H_2O van, dus op 1123 kg Nyl_2 $\frac{1123}{95,2} \times 100 = 1200$ kg H_2O . Er wordt dus $(1637 - 1200) = 357$ kg H_2O bij 150°C verdampt.



BEREIDING VAN MAGNESIUM

UIT ZEEWATER (DEEL II)

J.F. DEEG. December 1948

1101

2). Snelle verwarming van het Nyl_2 6 az tot boven 350° , zoals aangegeven ⁱⁿ het patent. Tijdens deze verwarming zal reeds enigszins waterafsplitting optreden, die wij echter niet, verwaarlozen. Van de molaire zwaarte waarde van Nyl_2 6 az vinden we in Perry (p. 519) 77,1. Het geringe percentage CaCl_2 zullen we hierbij verwaarlozen.

3). Afsplitsing en verdamping van het kristalwater bij 350°C tot $\text{Nyl}_{2,5}$ az overblijft.
Bij 350°C wordt dan nog $(1200 - 319) = 881 \text{ kg H}_2\text{O}$ verdampt.

Bij deze kristalwaterafsplitting zal ook gedeeltelijk ontleding optreden, volgens:



Om deze ontleding tegen te gaan werd vroeger in een HCl -atmosfeer gedroogd. De bewaren hiervan zijn evident. In de door ons toegepaste verduijne reijnt, volgens opgave in het bekende patent, deze ontleding veel geringer te zijn (in met hete lucht in roterende droger behandelde Nyl_2 6 az kwam 4,24% N_2O voor; in spray-dried Nyl_2 slechts 2,56% N_2O). In verband met de corrosieve atmosfeer, zoude tengevolge van het geringe percentage HCl als ook van het Nyl_2 , dient de spray-drier van binnen met een zeer vast materiaal bekleed te zijn.

De benodigde waarde van de verschillende phasen der ontwatering bedraagt dus:

Hydratatie-
kosten

1). $357 (607,0 - 0,700 \times 150) = 357 \times 501 = \underline{179.000 \text{ keal}}$

Hierbij is gebruik gemaakt van de formule van Clausius volgens wie de verdampingswarmte bij $t^\circ\text{C}$ van water

$r_t = 607,0 - 0,700 t \text{ keal/kg H}_2\text{O}$

2). Er blijft over $1123 + (1637 - 357) = 2403 \text{ kg H}_2\text{O}$, bag, waarbij dus het Call. verwaarloosd wordt.

Voor de verwarming tot 350°C is nodig:

$2403 \times \frac{77,1}{203,2} \times (350 - 150) = \underline{183.000 \text{ keal}}$

3). Voor de verdamping van $961 \text{ kg H}_2\text{O}$ bij 350°C is nodig: $961 (607,0 - 0,700 \times 350) = 961 \times 359 = \underline{345.000 \text{ keal}}$

Antwoorden toe
in hydrant kost
meer mogelijk de
kosten

Totaal benodigde warmte per uur is dus 707.000 keal.

Dere moet geleverd worden door de temperatuurverlaging van de hete gasen van 600°C tot 350°C .

Aannemende, dat dere rookgasen, hoofdzakelijk stikstof bevatten, vinden we uit Perry, p. 727, fig. 19:

gemiddelde soort. warmte van $0 - 600^\circ\text{C}$: $c_p = 7,12 \text{ cal/mol}$

" " " " $0 - 350^\circ\text{C}$: $c_p = 7,05 \text{ cal/mol}$

Is er Q kg/mol lucht rookgas nodig om de benodigde warmte te leveren, dan is dus:

$Q (7,12 \cdot 600 - 7,05 \cdot 350) = 707.000$

$Q = \frac{707.000}{1000} = 400 \text{ kg/mol}$

Per uur is dus nodig: $400 \times 20 = \underline{11.000 \text{ kg rookgas}}$

Dit is in de atmosfeer bij 700°C :

$400 \times 22,4 \times \frac{973}{273} \approx \underline{32.000 \text{ m}^3 \text{ rookgas}}$

In de spray-drier bij 350°C : $400 \times 22,4 \times \frac{623}{273} \approx \underline{20.000 \text{ m}^3}$

Na de spray-drier bij 180°C : $400 \times 22,4 \times \frac{453}{273} \approx \underline{15.000 \text{ m}^3}$

9
Water

Met behulp van de gegevens uit Perry, p. 1498 kunnen we een ruwe schetsing maken van de grootte der spray-drum. Bij gastemperaturen van 200° - 1200° F (d.i. 95° - 650° C) varieert de gassnelheid van 50 - 120 ft/min (d.i. 25 - 60 cm/sec). Nemen we bij onze temp. van 350° C een gassnelheid in de kamer aan van 0,4 m/sec, dan moet de oppervlakte O zijn:

$$O = \frac{20.000}{3600} \times \frac{1}{0,4} = 15 \text{ m}^2.$$

Dit geeft ons een diameter van ruim 4 m.

Vervolgens vermeldt Perry, dat de capaciteit varieert van 0,1 - 3,0 lb verdampt water per uur per cu. ft. (d.i. 1,6 - 48 kg water per uur/m³). Ze is afhankelijk van de deeltjigrootheid en van de temperatuur. Ze neemt toe, naarmate de deeltjigrootheid af- en de temp. toeneemt. De hoge waarde geldt voor deeltjes van 300 mesh bij een temp. van 800 - 1200° F.

Nemen we voor ons geval een capaciteit van 20 kg/h/m³, dan zal het volume van de kamer moeten bedragen $\frac{1318}{20}$ of 65 m³.

In verband met het conische onderdeel zal de hoogte der trossen 5 en 6 m. variëren.

Theoretisch zouden de afmetingen der spray-drum afgeleid kunnen worden uit de tijd, die de hete gasen in de kamer moeten verblijven, om het droogproces van 40%-ige oplossing tot 17% 1,5% op te drogen.

te kunnen uitvoeren. Deze tijd wordt een bepaald door de snelheid, waarmee de grootste vloeistofdruppels die in de door de vustriemen te versproeien vloeistofnevel voorkomen, gedroogd kunnen worden; dus door de warmteoverdracht van de hete gasen naar de vloeistofdruppel en de verdampingssnelheid van het ^{kristal} water hierin. Als de grootste druppels voldoende gedroogd zijn, zullen de kleinere druppels dit zeker zijn. Het is dus zaak, met de vustriemen een zo fijn mogelijke vloeistofnevel te verkrijgen. Deze nevel wordt dus in verschillende beweging meegenomen door de tangentieel intredende hete gasen. De kamers met zo groot zijn, dat de vloeistofdruppels gedroogd zijn voordat ze de wand bereiken hebben. Om dus een zo groot mogelijke capaciteit te krijgen, zal geen filmvorming langs de kamerswand mogen optreden. De warmteoverdracht van de hete gasen naar de vloeistofdruppels zal slechts experimenteel bepaald kunnen worden om redelijke (d.w.z. met de praktijk overeenstemmende) cijfers hierover te krijgen.

De diameter der pijpen, waardoor de hete gasen gedroogd worden, dienen groot genoeg te zijn om het volume gasen bij een bepaald, niet te groot drukverlies te kunnen verwerken. Ook de grootte van de exhausta, die een druk van ca. 30 cm. water kan zuigen, dient hierop berekend te zijn.

We willen nog nagaan wat het HCl-gehalte van de uitlaatgasen uit de May-din is. Volgens opgave in het patent bevat het eindproduct 2,56% N_2O . Nemen we hiervoor 3%, dan zal er per uur ca $\frac{3}{100} \times 1123 \approx 34$ kg N_2O gevormd worden.

Volgens $\text{N}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{HCl}$
95,2 40 36,5
 ontstaat hierbij $\frac{34}{40} \times 2 = 1,7$ kmol HCl (= 62 kg HCl).
 Volgens de berekening zijn er per uur 400 kmol rookgas (= 11000 kg rookgas) aan.

Hier komt dus in voor $\frac{1,7}{400} \times 100 = 0,43\%$ HCl (vol.%)
 ofwel: $\frac{6200}{11.000} = 0,56\%$ HCl (gewicht. fract.).

Bij de centrumabsorptie in toren 21 hebben we, zoals we zullen zien, ca ~~6000~~⁷⁵⁰⁰ l water / hr nodig om hier een 10%-ige oplossing te maken.

Hiervoor pluncken we water van de verklebb. b. Sturen we hier dus eerst deze 6000 l. door heen, dan zal er een $\frac{6200}{7562} \approx 0,8\%$ -ige HCl-oplossing ontstaan. Deze oplossing bevat tevens nog N_2Cl_2 , dat in het gas is blijven zitten, nadat dit de separator 4 al gepasseerd was.

3). Voedingsinrichting van de elektrolyse-cellen.

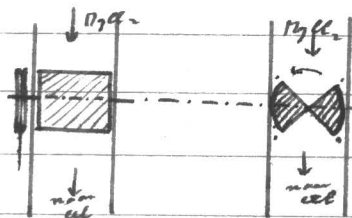
Het magnesiumchloride, dat met juiste vorm en afmetingen in de voorraden 15 valt, moet van hieruit continue en met constante snelheid (d.i. constant gewicht per tijdseenheid) aan de cellen gevoerd worden. Dit is van groot belang

voor een goed verloop der electrolyse, zoals ^{hier onder} ~~verduidelijkt~~
het blijken.

Voor een continue voeding van de cel maken we
gebruik van een transportgoot 16, die over de cellen
loopt en waarin het magnesiumchloride voortbeweegt
wordt door dwars op de goot staande plankjes, die
aan een ketting zonder eind bevestigd zijn.

Boven iedere cel is een ^{virtuele} ~~rechte~~ opening in de
goot, ^{waaronder} ~~door~~ het magnesiumchloride in een buis valt,
waarin een rol draait, zoals in
nevensstaande tekening is aangegeven.

Voor deze draaiende rol wordt een
steeds een bepaalde hoeveelheid
magnesiumchloride aan de cel toe-
gevoerd.



Een gelijkmatige verdeling van het magnesiumchloride
in de transportgoot 16 wordt verkregen door een
Richardson Conveyerwicht in te schakelen, zoals
beschreven in Perry p. 2051. Deze bestaat uit twee
transportbanden, nl. een voedingsband (de bouwse),
die het magnesiumchloride uit de silo 15 vervoert
naar de weegband (de onderse). Valt er op de
weegband te veel zout, dan staat de balans, die
hierop is aangebracht, door een verbuigt de stroom,
die de electromotor van de voedingsband aandrijft.

De voedingsband stopt, tenzij een gedeelte van de
lading der weegband afgevoerd wordt. De balans dan
stijgt weer, zodat de voedingsband opnieuw begint te draaien.

4/ De electrolyse van het magnesiumchloride.

Er zijn voor de electrolyse van gesmolten $MgCl_2$ vele soorten cellen ontworpen, die alle min of meer ritsen lopen, zowel in uitvoeringsoorn als betreffende de "operating data". De landen, welke een magnesium-industrie bezitten, hebben alle hun eigen celltypes. Deze landen zijn in hoofdzaak Amerika (Dow Chem. Corp., Marin Magnesium Inc., e.a.), Engeland ("Electron", Birmingham), Duitsland ("Cristheim Elektron", Bitterfeld), Frankrijk ("Deville en Carou") en Japan ("Furubi cel"). Bij de keuze van het hier te gebruiken celltype stonden wij op het standpunt een cel te kiezen, die in de praktijk haar bruikbaarheid beweren heeft en waarvan zoveel mogelijk, liefst gunstige gegevens bekend waren.

Deze gegevens zijn te scheiden in structurele (dat zijn cijfers betreffende de bouw en de aard van de cel) en "operating data" (van deze zijn wel het belangrijkste het stroomrendement en de energie-consumptie per kg. afscheiden metaal). Deze laatste zijn wel het belangrijkste, omdat zij nauw verband houden met de economie van het proces. Zij kunnen niet theoretisch afgeleid worden, doch zijn afhankelijk van de aard van de cel, van de bodsamstelling en van de wijze, waarop de electrolyse wordt uitgevoerd (temperatuur, spanning, stroomdichtheid, etc.)

Hindon kwam bij onze kennis vele celltypen, waarvan geen "operating data" ~~was~~ bekend waren, te versellen. Ten slotte bleef er over de "Bow" magnesiumcel (beschreven door Gamm en Hunter, zie lit. opgave) en de cel, die toegepast wordt in Bitterfeld, Duitsland door de "Griesheim Elektran". Beide cellen hebben een zelfde energieverbruik van 0-0,5 kWh/lb Mg, tenzij het stroomrendement van de Griesheim^{cel} 85-88% bedraagt tegen de Bowcel 75-80%.

De Griesheimcel was eekten ontworpen voor volkomen anhydrysch $MgCl_2$, verkregen door chlorering van MgO volgens: $MgO + C + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + CO$. Wij zullen in dit schema dus een cel van het Bow-type gebruiken, omdat wij immers slechts gedeeltelijk gedehydrateerd $MgCl_2$ hebben.

De Bow-magnesiumcel.

Over de in Midland, Mich. opgestelde cellen zijn door Hunter enige gegevens verstekt.

De cel bestaat uit een gietstalen, rechthoekige pot met afmetingen $3,4 \times 1,5 \times 1,0$ m³, bevattende 22 grafieten anode-staven met een diameter van ca. 20 cm. De spanning op de cel bedraagt 6,3 V., de stroomsterkte varieert van 30.000-70.000 A. De productie per cel bedraagt ca. 500 kg/dag. Het stroomrendement is 75-80%. Het energie-verbruik 0-10 kWh/lb Mg = 17,5-22 kWh/kg Mg (gelijkstroom). De temperatuur wordt op 670-725°C gehouden.

De afmetingen

Ongewoon grote productie kleiner is dan die van Midland hebben we, in verband met een grotere bedrijfszekerheid de cel verkleind op ca. 1/3 van die van Midland.

De door ons gebruikte cel heeft dan de volgende cijfers:

afmetingen: lengte 2 m, breedte 1 m., hoogte 1 m. 20.
diepte van bad: 80 cm.

vol. gesmolten bad: $2 \times 1 \times 0,8 = 1,6 \text{ m}^3$, d.i. ca 3,2 ton zout
aannemende een s.g. = 2 van zoutbuisje.

kathode oppervlakte: $2 \times 1 + 2 \times 2 \times 0,8 + 2 \times 1 \times 0,8 = 5,8 \text{ m}^2$.

aantal anodes: 10 grafietstaven met een diameter van 17 cm, die 75 cm. onder de badspiegel staan in twee rijen van 5.

Totaal anode opp.: $10 \times 4000 = 40.000 \text{ cm}^2$.

Productie per 24 h. per cel: ca 170 kg Mg.

Aantal cellen: 36

We berekenen eerst hoe groot de stroomsterkte in de cel moet zijn om deze hoeveelheid af te scheiden.

1 Far. = 96.500 C scheidt het equivalentgew. 12,16 g. Mg af

om 1 g Mg wordt afgescheiden door $\frac{96500}{12,16} = 7935,86 \text{ C}$

dit is $7935,86 \text{ Asec} = \frac{7935,86}{3600} = 2,204 \text{ Ah}$.

om 170 kg Mg wordt afgescheiden, door $170 \times 1000 \times 2,2 = 374.000$

Stroomsterkte op de cel is dus $\frac{374.000}{24} = 15.600 \text{ A}$.

Werkt de cel met een stroomrendement van 75-80 %

dan is dus de werkelijke stroomsterkte $\frac{100}{75} \times 15.600 =$
 $\frac{100}{80} \times 15.600 = 21.000 - 19.500 \text{ A}$, gemiddeld 20.000 A.

Waarom niet minder cellen?

het stroomrendement, gedefinieerd door $\frac{\text{theoret. benodigde electric.}}{\text{winkelijk benodigde electric.}}$, is van vele factoren afhankelijk, zoals:

temperatuur, stroomdichtheid, elektrodenafstand en samenstelling van het bad.

Het het stroomrendement steeds $< 100\%$ is wordt verklaard door verliezen in het afscheiden metaal, hetzij van mechanische aard, hetzij tengevolge van secundaire chemische reacties en ook door stroomverliezen.

Verlaging van het stroomrendement heeft vooral op hetij vorming van metaalruis in het electrolyt; dit zijn fijne deeltjes van het af te scheiden metaal, welke zich niet samenballen aan de kathode, maar in het bad ~~oplossing~~ blijven zweven. Ook het z.g. anode-effect kan een belangrijke invloed hebben op het stroomrendement.

Het anode-effect treedt op als het anode-oppervlak van het gesmolten electrolyt gescheiden is hetzij door een film van een of meer onttwijfelde gasen, hetzij door een gestold laagje electrolyt tengevolge van plaatselijke afkoeling; om het tegen te gaan dienen we de stroomdichtheid aan het anode-opp. klein te houden en te zorgen, dat de temperatuur voldoende boven de smeltpunt van het bad blijft.

De spanning tussen kathode en anode moet hoger zijn dan de ontledingsspanning van het H_2O , en de aan de elektroden optredende overspanningen, om de electrolyse te doen verlopen.

De ontledingsspanning volgt uit de vormingswarmte van

magnesiumchloride. Here bedraagt bij 15°C : $151.000 \text{ gcal/gmol}$
 Bij 700°C , de gemiddelde badtemperatuur is de vormingswarmte
 minder, en wel (som. warmte $\text{MgCl}_2 = 0,19$):

$$151.000 - 95,2 \times 0,19 (700 - 15) = 151.000 - 12.400 = 138.600 \text{ gcal}$$

$$= 138.600 \times 4,186 \text{ Joules} = 589.000 \text{ J.}$$

1 gmol Mg wordt afgescheiden door 2 Faraday = $2 \times 96.500 \text{ C}$.

De hiervoor theoretisch benodigde spanning bedraagt dus:

$$\frac{589.000}{2 \times 96.500} = \underline{\underline{3 \text{ Volt.}}}$$

De overspanning van chloor aan een grafietanode bij 700°C
 en een stroomdichtheid van $\sim 0,5 \text{ A/cm}^2$ (welke wij hier
 hebben) is ca. $0,5 \text{ V}$.

Behalve deze overspanning treden nog andere polarisatie-
 spanningen op in de cel ten gevolge van de verschillende
 geometrieën der elektroden.

Experimenteel is vastgesteld, dat de spanning, welke
 aangelegd moet worden om een goed electrolytisch
 verloop te krijgen, $6-9 \text{ V}$. bedraagt. Voor de Dow-cel
 wordt een gemiddelde spanning van $6,3 \text{ V}$ opgegeven bij
 een elektrodenafstand van 38 mm .

Het energie rendement wordt berekend als:

$$\frac{\text{ontledingsspanning}}{\text{werkelijk aangelegde V.}} \times \text{stroomrendement} = \frac{3}{6,3} \times 80\% = \underline{\underline{38\%}}$$

De stroomdichtheden aan de elektroden bedragen
 bij de stroomsterkte van 20.000 A respectievelijk:

$$\text{aan de anode: } \frac{20.000}{40.000} = \underline{\underline{0,5 \text{ A/cm}^2}}$$

$$\text{aan de kathode: } \frac{20.000}{58.000} = \underline{\underline{0,35 \text{ A/cm}^2}}$$

Materialbalans voor 36 cellen.

In het product, dat de spray-drier vulsten heeft en gebriktestand is, komt ca 3% MgO voor. Per uur wordt hierin 1123 kg $MgCl_2$ aangevoerd. Volgens



ontstaat uit 75 kg $MgCl_2$ $\frac{75}{95,2} \times 40 = 31,5$ kg of 3% MgO .

Per uur komt dan $(1123 - 75) = 1048$ kg $MgCl_2$ uit de spray-drier.

Samenstelling van de celvoeding:

$MgCl_2$	1048 kg	} per uur.
MgO	32 kg	
$CaCl_2$	48 kg	
H_2O	310 kg	
<u> totaal</u>	<u> 1438 kg</u>	

Aanname, dat ca 5% $MgCl_2$ in het bad blijft tengevolge van ontleding in $MgOHCl$; of terecht komt in het slib, dat van tijd tot tijd verwijderd wordt (zie onder), zal tenlotte per uur 1000 kg $MgCl_2$ de verlangde producten leveren en wel: 256 kg Mg en 10,5 kg of Cl_2 , dat is 744 kg Cl_2 .

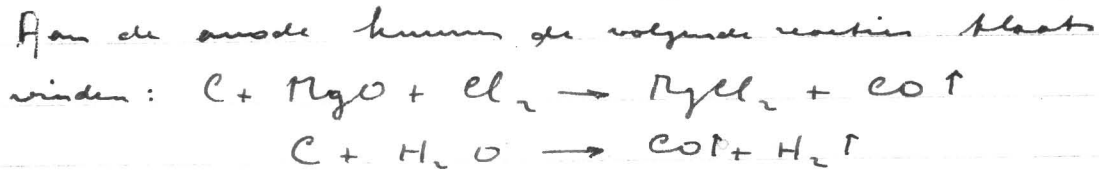
Het $CaCl_2$ blijft in het bad, dat van tijd tot tijd vernieuwd moet worden, opdat de samenstelling ervan op peil kan blijven.

Het MgO komt eveneens in het celslib terecht.

Het water verdampt ogenblikkelijk bij de inwon van het zout in de anode ruimte van de cel.

Terwijl de J.G. Farben elektrolysecellen had met een aparte dehydratatiekamer, wordt door

de Dow Chemical Co. het de elektrolyse direct aan de anode ingeleid, waarbij deze anode al of niet door een diafragma van bv. porcelinaarde is omgeven. Deze methode, welke ontdekt werd door Cottinger en Heath (ook door Hunter) van de Dow Chem. Co, maakt het dus mogelijk, niet volkomen gedehydrateerd $NyCl_2$ aan de cel toe te voeren. Tengevolge van de hoge temperatuur in de cel ($700 \cdot C$) verdampt het water openlijk, zonder dat hierbij ernstige ontleding van het $NyCl_2$ optreedt. Mogelijkerwijs worden vermindering de aan de anode ontwijpende gasen de ontleding.



De anode is dus aan stijfzame onderhevig en is door ook zodanig aangebracht, dat hij gemakkelijk vervangen kan worden. Voor de in Bitterfeld gebruikte cel wordt een anode-consumptie opgegeven van $0,025 \frac{kg}{kg \text{ } Ny}$. Voor een dagproductie van $256 \times 24 = 6000 \text{ kg } Ny$, welke wij hier hebben, gaat dus $6000 \times 0,025 = 150 \text{ kg}$ anode-materiaal verloren.

Bij een anode van $17 \text{ cm } \phi$, welke 75 cm onder het badniveau zit, dus een vol. heeft van $\frac{\pi}{4} 17^2 \cdot 75 = 17000 \text{ cm}^3$ en een gewicht van $2,25 \times 17 = 38 \text{ kg}$ (s.g. spfist = 2,25) blijkt dus, dat dagelijks 4 anodes van de 300 vervangen moeten worden.

De aan de anode ontstane gassen kunnen respectievelijk als volgt met het $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dat daar ingevord wordt,



Volgens een tweede patent van Heath en Hunter (USP 1.861.798) moet het MgCl_2 , dat zowel H_2O als MgOHCl mag bevatten, gevoerd worden op een cel op een wijze, waarbij het verdeeld wordt over het actieve anode oppervlak. Bij gebruik van meerdere anodes dient de celvoeding dan ook op meerdere plaatsen te geschieden, steeds vlak bij een anode.

$d = 1.17 \text{ kV/cm}^{\circ}\text{C}$

Mg dat is gsm.

Het aan de kathode vrij komende magnesium drijft op het bad, omdat het een s.g. heft van 1,74, het bad daarentegen gemiddeld 2. Het kan zich verzamelen in een kanaal, zoals op de tekening is aangegeven, welk kanaal rondom de gehele cel loopt en op één plaats verbreed is. Hier kan het magnesium van tijd tot tijd verwijderd worden door het met een gepunrende lepel uit te scheppen, het gesmolten bad er goed af te laten druipen, waarna met de lepelinhoud een vorm gevuld wordt. Het Mg, dat op deze wijze is geëlektolysceerd heeft een zuiverheid van 99,8 - 99,9 %.

Samenstelling van het bad.

Dere dient zo gekozen te worden, dat zowel dichtheid, smeltpunt als geleidbaarheid van het zoutmengsel zo gunstig mogelijk zijn, d.w.z. het smeltpunt laag, de dichtheid geleidbaarheid hoog.

V. Meest

De gunstigste samenstelling zal empirisch vastgesteld moeten worden. Door de Dow Chem. Co. is de volgende badsamenstelling toegepast:

- 25 % $MgCl_2$
- 60 % $NaCl$
- 15 % $CaCl_2$

Van deze componenten zijn de volgende gegevens bekend:

	dichtheid	smeltpunt	geleidbaarheid
$MgCl_2$	1,686	712 °C	1,05
$CaCl_2$	2,03	780 °C	1,99
$NaCl$	1,505	800 °C	3,66

Is deze
additief?
Artikel v. Hunt?

We zien, dat verhaging van het $NaCl$ -gehalte de geleidbaarheid verhoogt, echter de dichtheid verlaagt. De gebruikte badsamenstelling heeft een dichtheid van ca. $\frac{17}{2}$, dus hoog genoeg om drijven van het afgescheiden Mg te verzekeren. Het smeltpunt is ca. 660 °C. De temp. van het bad wordt op 670-725 °C gehouden door in de oven, waarin de cel gebouwd is, ^{generator} product-gas te verbranden. Teneinde ongeveer na te gaan hoeveel gas verbrand moet worden, willen we een warmtebalans voor de electrolyse opstellen.

Electrolyse kamers
met geringe?

Mogelijk

Opzet bespreking

Warmtebelans voor 1 cel.

De tijdens de electrolyse toegevoerde of ontstane warmte/sec is:

1) de stroomwarmte $I^2 R = E \cdot I = 0,24 \cdot 6,3 \cdot 20.000 \text{ geal} = 30.240 \text{ geal.}$

2) de warmteinhoud van het anodegas: $0,8 \cdot 20.000 \cdot \frac{0,367}{1000} \cdot W_g \text{ geal}$
(0,8 = stroomrendement; 0,367/1000 = g. ontwikkeld Cl_2 t.g.v. 1 Coul)

W_g = warmteinhoud van het Cl_2 -gas bij $700^\circ C$ (t.o.v. $20^\circ C$)

Volgens Perry is voor Cl_2 : $\pi C_p = 0,58 + 0,0003 T \text{ geal/gmol } Cl_2$

Dus $W_{g, 700^\circ C} = \frac{1}{793} \int_{293}^{793} (0,58 + 0,0003 T) dT$

$= \frac{0,58(973-293) + 0,00015(973^2 - 293^2)}{70,9}$

$= 84,2 \text{ geal/g}$

de warmte-inhoud is dus $16 \times 0,367 \times 84,2 = 494 \text{ geal.}$

3) de bij de reactie tussen het anodegas en de metaalmeel vrijgekomen warmte = $(1 - 0,8) \cdot 20.000 \cdot \frac{0,126}{1000} \cdot \frac{151.000}{95,2} = 800 \text{ cal}$

(0,126/1000 = g. ontwikkeld H_2 t.g.v. 1 Coul.

151.000 = reactiewarmte van H_2 in geal/gmol)

4) door de oven toegevoerde warmte W_o .

De benodigde warmte ofwel de opgenomen warmte is:

1) de reactiewarmte van het elektrochemische proces = $0,8 \cdot 20.000 \cdot \frac{0,126}{1000} Q'$

Hierin is reactiewarmte electroch. proces $Q' = \text{reactiew. normaal proces } Q - nPF$, waarin

$n = 2$ (voor H_2) $P = \text{potarictiessp.} = 2,5 V$ $F = 96.500 \text{ Coul.}$

Dus $Q' = \frac{151.000 - 2 \cdot 2,5 \cdot 0,24 \cdot 96.500}{95,2} = 370 \text{ geal/g}$

de hier benodigde reactiewarmte is dus: $16 \cdot 0,126 \cdot 370 = 740 \text{ geal.}$

2). de warmte, nodig om het tijdens de electrolyse toegevoerde
 hoeveilmengsel op 700°C te brengen en te smelten (Aans. inwon = 20°C).

Per seconde wordt afgescheiden $0,08 \times 20.000 \cdot \frac{9,126}{1000} = 2,02 \text{ g. } \text{N}_2$

Op b.g. onnervijde dagen we dat 1430 kg. celsoeding 256 kg N_2
 opleent.

De samenstelling der celsoeding is

1040 kg N_2Cl_2	= 72,7 %
32 kg N_2O	= 2,25 %
40 kg CaCl_2	= 3,25 %
300 kg H_2O	= 21,8 %
1430 kg	100,0 %

Om 2,02 g. N_2 af te scheiden moet worden aangevoerd:

$$\frac{2,02}{256} \times 1430 = 11,4 \text{ g. celsoeding.}$$

Met behulp van de volgende gegevens:

N_2Cl_2 : soort. warmte = 0,19 ; smeltwarmte = 85 kcal/g.

N_2O : " " = 0,21 ; " = 100 kcal/g

CaCl_2 : " " = 0,16 ; " = 56,4 kcal/g

H_2O : " " = 1 ; verd. warmte $700^{\circ}\text{C} = 607 - 0,700 \cdot 700 = 110 \text{ kcal/g}$

~~Aans.~~ en aannemende, dat het water eerst tot 700°C
 wordt oververhit en dan plotseling verdampt, vinden we,
 de hoeveelheid warmte, nodig om 1 g. celsoeding te
 brengen op 700°C :

$$0,73(600 \times 0,19 + 85) = 0,73 \cdot 214 = 156 \text{ kcal}$$

$$0,02(600 \times 0,21 + 100) = 0,02 \cdot 243 = 5 \text{ kcal}$$

$$0,03(600 \times 0,16 + 56,4) = 0,03 \cdot 165,4 = 5 \text{ kcal}$$

$$0,22(600 + 100) = 0,22 \cdot 700 = 174 \text{ kcal}$$

$$340 \text{ kcal/g.}$$

Om 11,4 g. celsoeding op 700°C te brengen, dus: $11,4 \times 340 = 3900 \text{ kcal}$

De warmtebalans geeft ons nu:

Input:		Output	
Stoomwaarde	30.240 kcal	reactiewaarde $\text{N}_2\text{g} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cl}_2$:	740 kcal
anodegas:	494 kcal	warmteinhoud celwaarde:	3900 kcal
reactiew. $\text{N}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{Cl}_2$	000 kcal	Straling	26894 kcal
	<u>31534 kcal</u>		<u>31.534 kcal</u>

Het warmteverlies van de celwaarde door straling is afhankelijk van de temp. van de oven, waarin de cel gebouwd is. Deze temp. moet zo zijn, dat de stralingswaarde van de cel maximaal 26.894 kcal/ru bedraagt.

Is de wandtemp. van de cel $700^\circ\text{C} = 970^\circ\text{K}$, dan is en het wandopp. 8 m^2 (afmetingen cel $2 \times 1 \times 1$), dan is de per een uitgestraalde warmte in kcal:

$$q_r = 4,92 \cdot 8 \cdot F_0 F_A \left\{ \left(\frac{970}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_0}{100} \right)^4 \right\}$$

De opt.-factor $F_0 = 1$ (lichaam, geheel omsloten door een iets groter lichaam), de stralingsfactor $F_A = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}$ van dit geval.

Hierin is $\epsilon_1 =$ emissieconst. van gietstaal = 0,6

$\epsilon_2 =$ emissieconst. van verzwart steen = 0,8.

Dus:
$$F_A = \frac{1}{\frac{1}{0,6} + \frac{1}{0,8} - 1} = \frac{0,48}{0,92} = 0,52.$$

Per sec. is
$$q_r = \frac{4,92 \cdot 8 \cdot 0,52}{3600} \left\{ 8000 - \left(\frac{T}{100} \right)^4 \right\} = 46200 - 5,68 \left(\frac{T}{100} \right)^4$$

T vinden we nu uit:

$$26.894 = 46.200 - 5,68 \left(\frac{T}{100} \right)^4$$

$$\left(\frac{T}{100} \right)^4 = 3400$$

$$T = 765^\circ\text{K} = 490^\circ\text{C}.$$

De ovenkant. moet dan ca. 500-600°C bedragen.

5/ Rectificering van electrolytisch N_2 tot 99,93% zuiverheit.

Dit geschiedt door sublimatie ~~in~~ een toestel, ontworpen door J. Hérensgruel.

Dere geeft voor een sublimatie-oven, waarin per charge 25-30 kg

N_2 in verwerkt wordt, als afmetingen op: hoogte cuert = 1 m.

diameter = 0,8 m

„ condensa = 5 cm.

inhoud = 80 l.

De werktijd van 1 charge bedraagt 2,5 uur.

Wij kiezen een oven met een capaciteit van 300 kg en een werktijd van 5 uur.

Per dag kan hierin dus ca. 1500 kg verwerkt worden.

De productie van de electrolyscellen bedraagt ca. 6000 kg N_2 /dag.

We zullen dus met 4 ovens kunnen volstaan.

De inhoud van deze oven, met een 10% fractie capaciteit zal ca. 1000 l. bedragen.

De afmetingen zijn dan: diameter = 75 cm.

hoogte = 225 cm.

diameter condensa = 15 cm.

Op dere condensa zijn schotels aangebracht, waarop het gesublimeerde N_2 condenseert. De koeling geschiedt met water.

In het apparaat wordt een druk onderhouden van 11 cm. Hg.

Bij dere druk sublimert N_2 bij ~~400~~ 650-700°C.

Het apparaat is in een oven van verwerkte stens gebouwd, waarin produceren verbrand wordt om de voor de sublimatie benodigde warmte te leveren.

Door Hérensgruel worden de volgende vereenvoudigingen

opgegeven:

	handels magnesium (electalytisch)	gesublimeerd Mg
Fe	0,03	< 0,001
Ni	< 0,0005	< 0,0001
Cu	< 0,005	< 0,0001
Si	0,004	< 0,001
Al	0,01	< 0,001
Mn	0,002	< 0,0005
Na	< 0,005	0,002
	<hr/>	<hr/>
	< 0,0565	< 0,0057
zuiverheid Mg:	> 99,94 %	> 99,994 %

Naast deze metallisch onzuiverheden komen nog Cl_2 en N_2 voor in electalytisch Mg. Ook deze worden door sublimatie verwijderd.

f). De verbranding van het chloorgas.

Het aan de anodes ontwikkelde chloor wordt, samen met het verdampte kristalwater uit het H_2SO_4 , iets CO , dat aan de anode gevormd is en met HCl , dat zich reeds gevormd heeft, naar een verzameling gevend, waarvoor het met een Roots blower naar de gaschamber 18 gepompt wordt. Dere is gemaakt van een staalvoet, bevattende 0,4-0,5% C en 1,0% Mn, welke tegen vochtig chloorgas bestendig is (Abrasion Resisting n^o 84, geleverd door Lukens Steel Co., Coatsville Pa.). Er heerst een overdruk in van 0,6-0,8 atm, waardoor het chloor zonder tussen-geplaatse pomp naar de verbrandingstour 19 kan stroomen. Dere verbrandingstour is van kwarts gemaakt. Het chloor wordt hierin m.b.v. lichtgas (CH_4 en H_2) en overmaat lucht verbrand tot HCl , volgens:



De hese gasen, die bij deze reactie ontstaan, worden geleid door een watergekoelde buis van "Karbate" ~~silica~~ (20) en teurlotte in de absorptietour 21 opgenomen in het 10%-ige centrum, afhankelijk van scrubber 6. De 10%-ige centrumoplossing, die hieruit stroomt, wordt geleid naar de neutralisatietank, waar de reactie:



plaatsvindt.

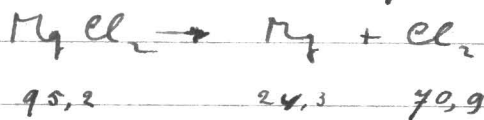
Kleur

Watervan die overdruk!

Berekening van de chloorverbinding.

We gaan nu, hoeveel chloor er per een ontsikkell woord
er op welke wijze deze hoeveelheid in HCl wordt omgezet.

Per een woord ca 1000 kg MgCl_2 geïlectrolyseert.



Mit 1000 kg MgCl_2 ontsikkelt zich $\frac{1000}{95,2} = 10,5$ kgmol Cl_2
dit is $10,5 \times 70,9 = 744$ kg Cl_2/hr .

Volgens een publicatie van J. H. Avery & R. F. Zwaan (Metals
Technology, Vol 12, April 1945) heeft zich een gedeelte van
dit Cl_2 reeds omgezet in HCl door reactie met het water,
dat bij de dehydratatie van MgCl_2 1,5% af wijkt.
Dit gedeelte bedraagt ca. 10%, ofwel 135 kg.

In werkelijkheid moet dan nog $(744 - 135) = 609$ kg Cl_2
verbrand worden, ofwel 0,59 kgmol Cl_2 (= 192 m³).

De verbinding geeft een lichtgas van de volgende

Samenstelling:

H_2	53%	dat is per mol H_2 : 1
CH_4	31,6%	0,6
CO	6,3%	0,12
N_2	3,4%	0,07
CO_2	1,8%	0,03
O_2	0,2%	0,004
C_2H_4	2,7%	0,05
C_6H_6	1,0%	0,02

De reacties, volgens welke de verbinding reuk overneemt
kruimstof (in vorm van lucht), plaatsvinden zijn:

- 1) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$ (1 mol H_2 + 1 mol $Cl_2 \rightarrow 2$ mol HCl)
- 2) $CH_4 + 2 Cl_2 + O_2 \rightarrow 4 HCl + CO_2$ (0,6 mol CH_4 + 1,2 mol Cl_2 + 0,6 mol $O_2 \rightarrow$
2,4 mol HCl + 0,6 mol CO_2)
- 3) $2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$ (0,12 mol CO + 0,06 mol $O_2 \rightarrow 0,12$ mol CO_2)
- 4) $C_6 H_6 + 7,5 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2 O$ (0,02 mol $C_6 H_6$ + 0,15 mol $O_2 \rightarrow 0,12$ mol CO_2 + 0,06 mol $H_2 O$)
- 5) $C_2 H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2 O$ (0,05 mol $C_2 H_4$ + 0,15 mol $O_2 \rightarrow 0,10$ mol CO_2 + 0,10 mol $H_2 O$)

Per mol H_2 wordt dus 2,2 mol Cl_2 verbrandt.

Hiervoor is nodig (0,6 + 0,06 + 0,15 + 0,15) = 0,96 mol O_2

Met verwaarlozing van de O_2 , die in het lichtgas voorkomt, een een kleine overmaat aannemende, hebben we voor de verbranding nodig 1 mol O_2 per mol H_2 .

Van de 744 kg Cl_2/hr is, zoals we zagen 135 kg reeds omgezet in HCl volgens:



Uit $135/70,9 = 1,9$ kmol Cl_2 is ontstaan: 3,8 kmol HCl = 0,9 kmol O_2

Er moet dus per uur verbrandt worden $\frac{744-135}{70,9} = 0,59$ kmol Cl_2

Het Cl_2 -gehalte van het anodegas bedraagt:

$$0,59 / (0,59 + 3,8 + 0,9) = 64,6 \%$$

Voor de verbranding van 0,59 kmol Cl_2 zijn dus nodig:

$$\frac{0,59}{2,2} \times 1 = 3,9 \text{ kmol } H_2 \rightarrow 3,9 \text{ kmol } O_2$$

Aangezien het anodegas per 0,59 kmol Cl_2 0,9 kmol O_2

bevat, moet dus nog 3,0 kmol O_2 aangewone worden in de vorm van lucht (21% O_2 en 79% N_2).

Het volume van 1 kmol gas bij 20°C en 1 atm. bedraagt

$$22,4 \times \frac{293}{273} = 24 \text{ m}^3$$

Per uur worden dus bij de verbranding betrokken:

Aan in de
 O_2 van lucht?

Cl_2

$$3,9 \text{ kgmol H}_2 \text{ bij } 20^\circ\text{C en } 1 \text{ atm.} = 3,9 \times 24 \times \frac{100}{53} = \underline{177 \text{ m}^3 \text{ lichtgas}}$$

$$3,0 \text{ kgmol O}_2 \text{ bij } 20^\circ\text{C en } 1 \text{ atm.} = 3,0 \times 24 \times \frac{100}{21} = \underline{343 \text{ m}^3 \text{ lucht}}$$

$$0,59 \text{ kgmol Cl}_2 \text{ bij } 20^\circ\text{C en } 1 \text{ atm.} = 0,59 \times 24 \times \frac{100}{64,6} = \underline{319 \text{ m}^3 \text{ anodegas.}}$$

Volgens de reactievergelijkingen (1) t/m (5) ontstaan bij deze verbranding per uur:

$$3,9 \times 4,4 = 17,2 \text{ kgmol HCl}$$

$$3,9 \times 0,94 = 3,66 \text{ kgmol CO}_2$$

$$3,9 \times 0,16 = 0,63 \text{ kgmol H}_2\text{O.}$$

Niet aan de verbranding nemen deel:

uit het lichtgas: $3,9 \times 0,03 = 0,12 \text{ kgmol CO}_2$

$$3,9 \times 0,07 = 0,28 \text{ kgmol N}_2$$

uit het anodegas: $3,8 \text{ kgmol HCl}$

uit de lucht: $3,0 \times \frac{79}{21} = 11,3 \text{ kgmol N}_2$

overmaat zuurstof: $3,9 \times 0,04 = 0,16 \text{ kgmol O}_2$

De samenstelling van het reactieproduct is dus:

21	kgmol HCl	} per uur.
11,6	kgmol N ₂	
3,8	kgmol CO ₂	
0,2	kgmol O ₂	
0,6	kgmol H ₂ O	
<u>37,2</u>		

Teneinde een schatting te maken van de bij de verbranding optretende temperatuur, zullen we vragen, hoeveel calorïen bij de reacties (1) t/m (5) vrijkomen.

Met behulp van de in Perry gevonden vormings- en verbrandingswarmten vinden we voor de 5 reacties:

- 1) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl + 2 \times 22,030 = 44,060 \text{ kcal.}$
 - 2) $CH_4 + 2 Cl_2 + O_2 \rightarrow 4 HCl + CO_2 + 162.160 \text{ kcal/kmol}$; $0,6 \times 162.160 = 97.296 \text{ kcal.}$
 - 3) $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 67.957 \text{ kcal/kmol}$; $0,12 \times 67.957 = 8155 \text{ kcal.}$
 - 4) $C_6H_6 + 7,5 O_2 \rightarrow CO_2 + 3 H_2O + 782.300 \text{ kcal/kmol}$; $0,02 \cdot 782.300 = 15.646 \text{ kcal.}$
 - 5) $C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O + 331.600 \text{ kcal/kmol}$; $0,05 \cdot 331.600 = 16.580 \text{ kcal.}$
- 101.757

We vinden zo per kmol. H_2 een vrijkomende warmte van 101757 kcal.

2lk van komt dus een warmte vrij. groot:

$$3,9 \times 101.757 = 710.000 \text{ kcal.}$$

Per een wordt 3,9 kmol H_2 verbruikt, waarbij een

reactieproduct ontstaat van	21 kmol $HCl = 21 \cdot 36,5 = 767 \text{ kg}$
	11,6 .. $N_2 = 11,6 \cdot 28 = 325 \text{ kg}$
	3,8 .. $CO_2 = 3,8 \cdot 44 = 167 \text{ kg}$
	0,2 .. $O_2 = 0,2 \cdot 32 = 6 \text{ kg}$
	0,6 .. $H_2O = 0,6 \cdot 18 = 11 \text{ kg}$
	<u>37,2</u> <u>1276 kg.</u>

Per kmol H_2 ontstaat dan	5,4 kmol HCl	}	8,6
	3,0 kmol N_2		
	0,05 kmol O_2		
	0,02 kmol H_2O		
	1,0 kmol CO_2		

Volgens Perry, p. 726 bedraagt de specifieke warmte/mool van HCl , N_2 en O_2 : $c_p = 6,94 + 0,000677t + 0,13 \cdot 10^{-6} t^2$
 van CO_2 : $c_p = 9,1 + 0,0040t - 0,83 \cdot 10^{-6} t^2$
 van H_2O : $c_p = 8,22 + 0,00015t + 0,03 \cdot 10^{-6} t^2$.

Totale warmtecapaciteit van het reactieproduct:

$$c_p = 0,6 c_{p_{H_2O}} + c_{p_{CO_2}} + 0,02 c_{p_{H_2O}}$$

$$= 60,9 + 0,0105 t + 0,31 \cdot 10^{-6} t^2$$

Opgevoeren warmte bij verwarming van $293^\circ K - T^\circ K$, waarbij

$T = t$ bepaalde temperatuur van reactieproduct:

$$H = \int_{293}^T c_p dT = \int_{293}^T (60,9 + 0,0105 t + 0,31 \cdot 10^{-6} t^2) dT$$

$$= 60,9 T + 0,0053 T^2 + 0,1 \cdot 10^{-6} T^3 - 20657$$

Tevens zal bij de hoge reactietemperatuur straling optreden, door de wand van de kweekstoven, waarin de reactie plaatsvindt.

Het warmteverlies door straling van een lichaam, dat klein is vergeleken met de ruimte, waarin het zich bevindt, wordt gegeven door de vergelijking:

$$Q_r = 4,92 \cdot 10^{-8} \cdot p \cdot A \{ T_l^4 - T_o^4 \}$$

hierin is $4,92 \cdot 10^{-8}$ = constante σ van Stefan-Boltzmann
uitgedrukt in kcal/m²h/°K

p = emissieconstante = uitgeraamde stralings-
energie van lichaam t.o.v. stralingsenergie van
precies hetzelfde ^{zwarte} lichaam bij dezelfde temp.

A = oppervlak, dat uitstraalt in m².

T_l = temp. van lichaam in °K.

T_o^x = temp. van de omgeving in °K.

Als verbrandingsstoem nemen we er een, zoals die bij de Kon. Ned. Luchtvaart te Boekelo gebruikt wordt. Deze is 4 m. hoog en heeft een diameter van 40 cm. Hij is gemaakt van gesmolten kwarts, van binnen gepolijst, van buiten geheel ruw.

Volgens Perry p. 1004 is de emissieconstante in dit geval : 0,923.

Opp. $A = \pi d h = \pi \cdot 0,4 \cdot 4 = 5 \text{ m}^2$.

Temp. de toren = T_c (welke we willen vinden).

Temp. omgeving = 293°K .

Nu is dus $q_2 = 4,92 \cdot 10^{-8} \cdot 0,923 \cdot 5 (T^4 - 293^4) \text{ kcal/hr}$

Als basis nemen we 1 kgmol H_2 .

Per uur zijn er 3,9 kgmol H_2 .

Stralingswarme te per kgmol H_2 is : $\frac{4,92 \cdot 10^{-8} \cdot 0,923 \cdot 5 (T^4 - 293^4)}{3,9}$

$= 5,02 \left(\frac{T}{100}\right)^4 - 430$

De temp. van 20°C als basistemp. nemend, is de balans:

<u>Input</u> inkomende gasen : 0 reactiewaarme : 101.757 kcal	}	<u>Output</u> uitgaande gasen : H_2 $60,9T + 0,0053T^2 + 0,1 \cdot 10^{-6}T^3 - 20657$ straling : $q_2 = 5,02 \left(\frac{T}{100}\right)^4 - 430$
---	---	---

De reactietemp. T vinden we nu dus uit:

$101.757 = 60,9T + 0,0053T^2 + 0,1 \cdot 10^{-6}T^3 - 20657 + 5,02 \left(\frac{T}{100}\right)^4 - 430$

$202.044 = 60,9T + 0,0053T^2 + 0,1 \cdot 10^{-6}T^3 + 5,02 \left(\frac{T}{100}\right)^4$

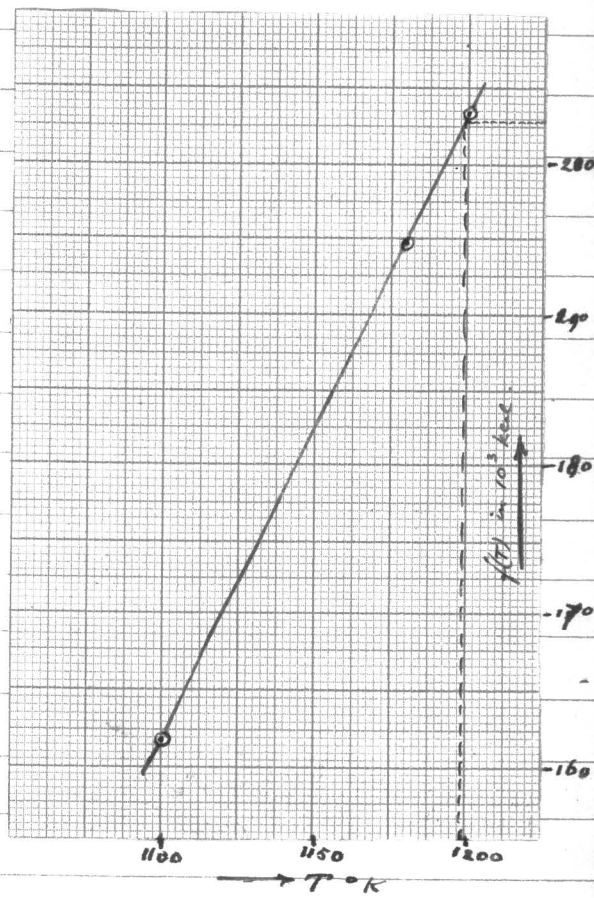
Deze 4^e graadsvergelijking lossen we grafisch op.

Voor $T = 1100^\circ$ vinden we $f(T) = 161.970$
 „ $T = 1180^\circ$ „ „ $f(T) = 194.010$
 „ $T = 1200^\circ$ „ „ $f(T) = 203.435$

Uit de grafiek lezen we, dat voor
 $T = 1198^\circ \text{K}$ $f(T) = 202.000$

De gassen, vulten dus de
 verbrandingstoren met een temp.
 van 1198°K , dat is 925°C .

Door de waterkoeler worden ze
 afgekoeld op ca 30°C , waarna
 ze in de bor absorptietoren
 geabsorbeerd worden tot een
 10 %-ige zoutzuuroplossing.



Aantal verbrandingstorens:

De gekozen verbrandingstoren met hoogte 4 m en ϕ 0,4 m.
 heeft wordt door de Kon. Ned. Zoutindustrie te Borkelo
 toegepast een heeft volgens gewone inrichtingen een
 capaciteit van ca. 50 kmol Cl_2 per dag, d.i. per uur
 $\frac{50}{24} = 2,1$ kmol Cl_2 . Per uur moeten we 8,6 kmol Cl_2
 verbranden, dus zullen er 5 verbrandingstoren nodig zijn.

Koeler:

Hiervoor gebruiken we "Karbate" - bijt met een grote warmtegeleiding
 Per uur moet 37 kmol gas afgekoeld worden van $950^\circ \text{C} - 30^\circ \text{C}$.
 Diameter van de bijt en lengte van de buizen zijn hiermee te berekenen.

Is 400kg goed?

Met water?

Toutruuabsorptie.

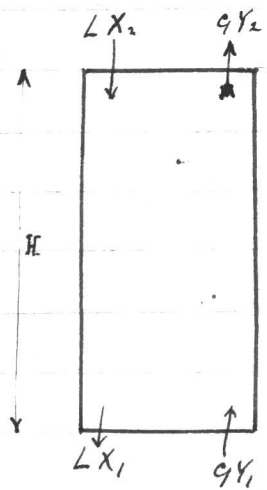
We moeten nu een 37,2 kgmol gas versuiken, dat 0,6 kgmol H₂O en 21 kgmol HCl bevat.

We nemen aan, dat de temp. constant blijft in de toren en wel 30 °C.

HCl - verwijdering uit het gas vindt plaats voor 99,9 %.

HCl - concentratie van intridende vloeistof = 0,8 %.

HCl - conc. van uitstromende vloeistof = 10,0 %.



Het HCl. gehalte van gas en vloeistof, resp Y en X drukken we uit in mol HCl/mol droog inkomend gas en in mol HCl/mol zuiver H₂O.

G en L zijn resp. mol intridende inkomend droog gas/hr en mol zuiver water/hr.

We vinden dus:

$$Y_1 = \frac{21}{36,6-21} = \frac{21}{15,6} = 1,345 \text{ mol HCl/mol gas}$$

$$Y_2 = 0,001 Y_1 = 0,0013 \text{ mol HCl/mol gas}$$

$$X_2 = \frac{0,8 \times 18}{98,2 \times 36,5} = 0,004 \text{ mol HCl/mol H}_2\text{O}$$

$$X_1 = \frac{10 \times 18}{90 \times 36,5} = 0,055 \text{ mol HCl/mol H}_2\text{O}$$

Versuik is $G = (37,2 - 0,6 - 21) = 15,6$ kgmol inkomend gas/hr.

L vinden we nu als:

$$L = G \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} = 15,6 \frac{1,344}{0,051} = 4113 \text{ kgmol H}_2\text{O}$$

(Deze form. vindt in overmaat in de gelijkheid: $G Y_1 + L X_2 = G Y_2 + L X_1$)

4113 kgmol H₂O = 7440 l. H₂O. Hierin is in de vloeistof 6 ca. 60 kg HCl opgelost, zodat een 0,8 %-ige oplossing resulteert.

Diameter van de toren.

Dere wordt bepaald door de ^{max.} limieke gassnelheid in de lege

→ toren waarbij nog absorptie optreedt.

Perry, p. 1205, fig. 40 vermeldt een grafiek, waarin dere zij. "flooding velocities" van verschillende ringpakkingen gegeven zijn.

Hierin wordt de term $\frac{u^2}{g} \cdot \frac{a'}{F_D} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right) \mu^{0,2}$ mitgezet tegen $\frac{L'}{G} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}}$.

u = gassnelheid in lege toren in m/sec

g = versnelling zwaartekracht = 9,81 m/sec²

a' = totaal opp. van de ringenpakking in m²/m³ gepakt volume

F_D = % lege ruimte in de pakking in m³/m³ toren volume

ρ_g = dichtheid van het gas in g/cm³

ρ_l = " " de vloeistof in g/cm³

μ = viscositeit van de vloeistof in cPoise.

L' = vloeistofmelk in kg/hr/m²

G = gassnelheid in kg/hr/m²

Veronderstellen we O = opp. van toren doorsnede in m².

Nu is: totaal gas volume bij 30°C = $37,2 \times 22,4 \times \frac{303}{273} = 915 \text{ m}^3/\text{hr}$
= 0,255 m³/sec.

dus $u = \frac{0,255}{O} \text{ m/sec.}$

Voor een gestorte pakking van Raschig. ringen met $\phi = 25 \text{ mm}$

wordt opgegeven: $a' = 75 \frac{1}{ft} = 75 \times 3,28 = 246 \frac{1}{m}$.

$F_D = 0,72$.

Verder is μ_{H_2O} bij 30°C = 0,9 cP dus $\mu^{0,2} = 0,98$.

$L' = 7500 \text{ kg/hr}$. $G = 1276 \text{ kg/hr}$.

$\rho_g = 0,00159 \text{ g/cm}^3$ (immens: 1276 kg/hr bij $37,2 \times 22,4 = 835 \text{ m}^3$).

$\rho_l = 1,0 \text{ g/cm}^3$

Na is $\frac{L'}{g} \sqrt{\frac{P_g}{P_L}} = \frac{7500}{1276} \sqrt{0,00153} = 0,230$

Hiervoor vinden we een maximale waarde van $\frac{u^2}{g} \cdot \frac{a'}{F_D} \left(\frac{P_g}{P_L} \right)^{1/2} = 0,06$.

Dus:

$$0,06 > \frac{0,255^2}{0^2} \cdot \frac{1}{9,81} \cdot \frac{246}{0,723} \cdot 0,00153 \cdot 0,98$$

$$0,06 > \frac{0,070}{0^2}$$

$$0 > \sqrt{\frac{0,07}{0,06}} = \sqrt{1,17} = 1,08 \text{ m}^2$$

Minimale toerendoornete = 1,08 m², d.i. diameter van 1.20 m.

Hoogte van de toren.

Om deze te bepalen maken we de absorptiesnelheid van het HCl in water weten.

Dere is evenredig met het concentratieverschil van HCl in het gas en in de gasfilm op het aanrakingsopp. gas-vloeiopp; en evenredig met het concentratieverschil van HCl in de vloeioppfilm op het aanrakingsopp. gas-vloeiopp en midden in de vloeiopp.

In verband met de buitengewoon goede oplosbaarheid van HCl in water zullen we de laatste genoemde verhouding kunnen verwaarlozen, (dus aannemende, dat HCl concentratie midden in de vloeiopp en in de vloeioppfilm gelijk zijn). De concentratie van het HCl in de gasfilm zal gelijk zijn aan de dampspanning van HCl boven een oplossing van bepaalde sterkte. Dere varieert bij 30°C en bij een oplossing van 2% - 14% HCl van 0,000151 - 0,050 mm Hg.

De molaire HCl-concentratie Y in de gasfilm blijft hinderen bij oplossingen van maximaal 14% benzene, 0,001 en is dus verwaarloosbaar klein.

De HCl-concentratie in de gasfase zal dan geheel de absorptiesnelheid bepalen.

De absorptiesnelheid is:

$$dN = G dY = k_g a S (Y - Y_i) dl$$

waarin G = kgmol. HCl-vrij gas/hr.

dY = conc. verschil van HCl in het gas over een lengte dl van de toren

k_g = absorptiecoëff. van HCl in de gepakte toren, bij de geldende temp. en gassnelheid in $\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^2 \text{hr}}$.

S = doorsnede van de toren in m^2 .

a = opp. van de pakking in m^2/m^3 torenvolumen.

Y = kgmol HCl / kgmol droog inert gas in het midden van gas

Y_i = " " " " " " " " in de gasfilm.

Dus:
$$\frac{dY}{Y - Y_i} = \frac{k_g a S dl}{G}$$

En in ons geval, door $Y_i = 0$:

$$\int_{0,001}^{0,345} \frac{dY}{Y} = \int_0^H \frac{k_g a S dl}{G}$$

Dus: 0,001 en 1,345 zijn de molconcentraties HCl onder en boven in de toren, welke naar we aannemen een lengte H heeft.

$$\ln \frac{1,345}{0,001} = \frac{k_g a S H}{G} = \frac{k_g a \cdot H \cdot 1,10}{15,6} \quad (S = 1,10 \text{ m}^2).$$

$$2,303 \log 1348 = \frac{1,1}{125,6} \text{ kg a H.}$$

$$\frac{2,303 \cdot 3,1207 \cdot 15,6}{1,1} = \text{kg a H}$$

$$\text{Opwe} \quad H = \frac{102}{\text{kg a}}$$

De hoogte van de toren is dan bekend, als kg a gegeven is.

Het is ons niet mogen gelukken deze waarde voor de HCl-absorptie in een gepakte toren te vinden.

Voor een kolom met een bekende samenstelling of ges. vloeistof
geen, Whitman & Davis (Ind. Eng. Chem. 16, 1233 (1924))

$$\text{of voor } K_{\text{HCl}} = 4 \text{ g/h/cm}^2 = \frac{4}{1000} \text{ kgmol/h/m}^2$$

Ingeval we dan een zg. "wetted wall"-toren hebben,
voor een dunne vloeistoffilm langs de wand loopt,
kunnen we de hoogte H berekenen.

$$\text{Tromm} \quad a = \frac{\text{aansl. off.}}{\text{totaal torenvolum}} = \frac{\pi d H}{\frac{\pi}{4} d^2 H} = \frac{4}{d} \text{ m}^{-1}$$

Is de diameter = 1 m., dan is $a = 4$ en $K_g a = 44$.

In dat geval wordt de hoogte der toren: $\frac{102}{44} = \underline{\underline{2.30 \text{ m.}}}$

Asanto ont-
wikkeling

in gassen

11
5

Litteraturoppgave.

- J. A. Gamm, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 24, 206 (1930).
R. M. Hunter, Trans. Am. Electrochem. Soc. 06, 21 (1944).
E. V. Powell, "Magnesium, its production and use", London 1944.
Anonymous, Chem. & Met. Eng. 40, no 11, 1 and 130 (1941).
S. B. Heath & F. R. Minger, U.S.P. 2.277.827 (1942).
L. F. Marek, U.S.P. 2.417.772 (1947).

P. Drossbach, "Electrochemie, geschmolzenen Salzen", Berlin 1938.

I. Namari, "The electrolytic separation of magnesium from magnesia", Sakai (Jap.), 1924.

Creighton & Koehler, Electrochemistry I and II, New York 1943.

P. Cottringer & S. B. Heath, U.S.P. 1.567.310 (1923)

" " D.R.P. 450.469 (1925).

R. M. Hunter, U.S.P. 1.861.798 (1929).

" " U.S.P. 1.897.300 (1930).

L. Ward, U.S.P. 1.921.376 - 7 (1932).

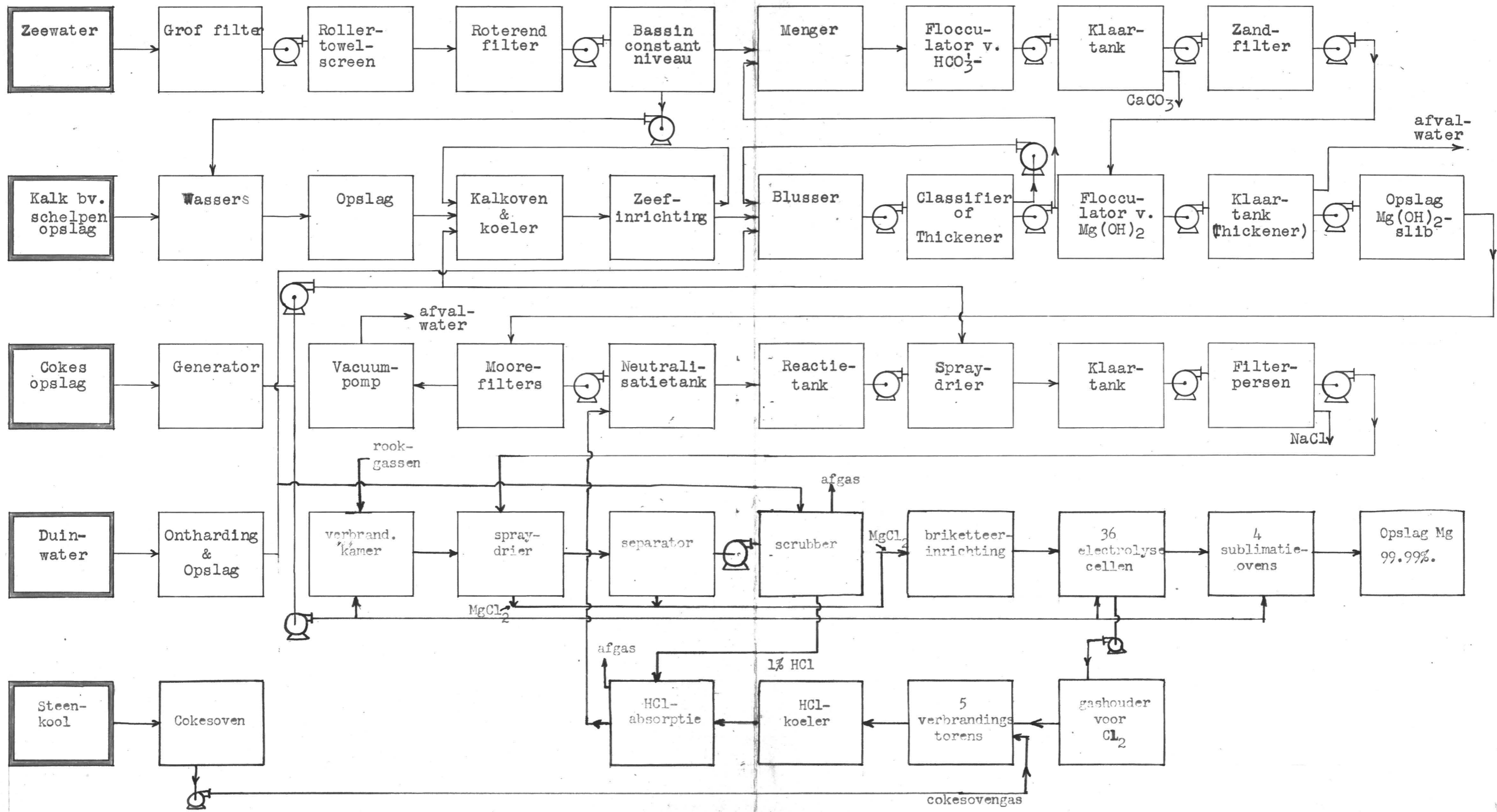
B.I.O.S.-rapport, no 1338, Developments in Mg-production and fabrication.

C.I.O.S.-rapport XXIV - 22 - XXXII - 59.

J. M. Army & R. F. Iwan, Metals Technology, Vol 12.

(April 1945).

J. Héringuel, "Sublimation et distillation du magnésium et du calcium", Paris 1936.



Resumé cijfermateriaal 2^e deel.

Spray-dries: Invoer: 1123 kg MgCl_2
48 kg CaCl_2 } per uur.
1637 kg H_2O

Uitvoer: 1048 kg MgCl_2
32 kg MgO } per uur.
48 kg CaCl_2
310 kg H_2O

Benodigde warmte: 707.000 kcal/hr.

Hiervoor nodig: 400 kg/mol rookgas van 700°C.

Diameter: 4 m

Hoogte: 5-6 m.

HCl-schilte afgasen: 0,43 vol % H_2O

oplossing in 7500 l $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,02\%$.

Electrolyse: 36 cellen; afmetingen $2 \times 1 \times 1,20 \text{ m}^3$; met: gietstaal

Inhoud $1,6 \text{ m}^3$, dat is 3200 kg zout.

Aantal anodes/cel: 10

Temp.: 700°C

Spanning: 6,3 V.

Stroomsterkte: 20.000 A

Stroomrendement: 75-80 %.

Energie-rendement: 38 %.

Productie/cel: 170 kg Mg / 24h

Energieverbruik: 17,6 kWh/kg Mg .

Stroomdichtheid: 0,5 A/cm² aan de anodes

0,35 A/cm² aan de kathode.

Totale dagproductie: 6000 kg. Mg .

Anode-verbruik: 0,025 kg/kg Mg , dat is 150 kg/day.

Balsamenstelling: 25% MgCl_2 , 60% NaCl , 15% CaCl_2

Temp. ~~700°C~~ van de oven: 500-600°C.

Anodegas: 18% HCl, weinig CO, rest Cl_2 .

Sublimatie-oven: 4 stuks

Capaciteit: 300 kg N_2 /5 hr.

Inhoud: 1000 l.

Subl. temp. 650 °C.

Druck: < 1,5 mm. Hg.

Zuiverheid ge-sublimeerd N_2 : 99,99 %.

Chloorverbranding: 5 torens ; 4 m. hoog, $\phi = 0,4$ m.

Capaciteit: 50 kgmol Cl_2 /dag.

Temp. afgaan: 925 °C.

Te verbranden: 610 kg Cl_2 /hr = 0,6 kgmol Cl_2 /hr.

Hiervoor nodig: 177 m³ lichtgas.

450 m³ lucht.

Zaatzuurbestrijding: 1 toren ; 2,30 m. hoog, $\phi = 1,1$ m.

Zuuren: 7500 l. 0,8 % H_2O .

Afzet: 7500 l. 10 % HCl.

Economische beschouwing over de bereiding van magnesium uit zeevrucht.

Probleemstelling: Is het economisch verantwoord, hier in Nederland magnesium uit zeevrucht te produceren op de in het fabriekschema aangegeven wijze?

Analyse:

Om een gefundeerd antwoord te kunnen geven op deze vraag zullen we over de volgende gegevens dienen te beschikken:

- flowsheet van het fabricageproces met de capaciteiten van de normaal in de handel voorkomende apparaten, installaties, e.d., alsmede hun aanschaffings- en installatiekosten;
- gegevens over de grondstoffencharges, rendementen, kracht- en stroomverbruik, onderhouds- en bedrijfskosten van de verschillende apparaten, en het erom nodige aantal arbeiders.
- de gewenste afschrijvingsstermijnen van de verschillende machines en installaties.
- gegevens over grondstoffentarieven, arbeidslonen, electriciteits- en andere proceskosten.
- een overzicht van de productie, het verbruik, de in- en uitvoer van magnesium en de daarvoor in aanmerking komende gebieden.
- een overzicht over het prijsverloop en de prijsvorming

bij andere producten.

g). overzicht van de mogelijke afnemers van het metaal.

Wiltes, wij eens nagaan, welke van alle bestaande processen, het meest rendabel zal zijn voor ons land, dan dienen wij eens de hiervoor benodigde grondstoffen en toegepaste fabricagemethoden met elkaar te vergelijken, en na te gaan bij welk proces zich eventueel octrooi-mogelijkheden zullen voordoen.

Keuze inzake de grondstof.

Onze keuze van zeezout als grondstof geschiedde op grond van reeds door de heer Rademaker gemaakte overwegingen, te weten:

- 1). in Nederland zijn geen grote magneet- of dolomietafzettingen; deze grondstof leent zich dus niet voor toepassing, op antarktische gronden.
- 2). voor gebruik van Cornalliet, afhankelijk van de Abrahamzale zelt betrefte.
- 3). in de hier te landes gewonnen, behel komt te weinig Mg voor, om er een industrie van op te bouwen.
- 4). Zeezout is hier in onbegrijpelijk grote hoeveelheden beschikbaar.

Keuze van het proces.

Amperium onze opdracht luidde, het magnesium te winnen door electrolyse van gesmolten MgCl_2 , hadden wij de heer Bureau het Dow-proces en het Grynkinn-proces (zie verslag van de heer Rademaker, p. 3).

Men zou ook inderdaad de processen, volgens welke N_2 gewonnen wordt door directe reductie van N_2O , zich vinden leunen voor toepassing hier te lande, aangezien het voor de hand ligt, als grondstof ervoor gebruikte magnesiet of dolomiet te gebruiken.

Wij horen ten slotte het Dow-proces, omdat dit het liefst is, dat ook van zeewater uitgaat en het bij oppervlaktige beschouwing de meest voor de hand liggende fabricagemethode is. Het Friesheim-proces, gaat uit van gebruikte magnesiet, dat omgezet wordt in volkomen waterig N_2Cl_2 :



Bij de verdere uitwerking, vooral van het tweede deel van het proces, bleek mij echter, dat de partiële dehydratie van N_2Cl_2 6 aq, gevolgd door de electrolyse van N_2Cl_2 1,5-2 aq, zoals toegepast door Dow, dergelijke moeilijkheden kan geven, zowel van bedrijfs- als van octrooitechnische aard, dat het zeker aanbeveling verdient, het Dow-proces en het Friesheim-proces (gemodificeerd tot het gebruik van zeewater als grondstof) aan een meer gefundeerde vergelijking te onderwerpen. Volgens mij is van te voren moeilijk te zeggen, welke van de twee processen de voorkeur verdient.

De vereiste zuiverheid van het N_2 van 99,99% speelt bij deze overwegingen geen rol, omdat zowel de electrolytische als de electrothermische processen een maximale zuiverheid van het eindproduct van 99,9% bereiken, zodat toch

steeds een uitbreidelijke ruiming moet plaats vinden, b.v. door sublimatie of destillatie.

Bedrijfskosten.

Nu we grondstof en fabricage-methode vastgesteld hebben, willen we nagaan, of we de bedrijfskosten per ton Hg kunnen berekenen.

Deze kosten zijn te splitsen in:

- 1). grondstoffen-kosten
- 2). brandstof-kosten
- 3). electriciteitskosten
- 4). arbeidsloon.

1). Grondstoffen.

Zemen is gratis.

Kalksteen; hiervan is nodig per ton Hg : 4,0 ton,
dat is $\frac{1}{2}$ f 40, = per ton: $\text{c} \text{ f } 200, =$

Coke voor de kalkverbranding; hiervan is nodig
10% op kalksteen-pgewicht, dus 0,5 ton, dat
is $\frac{1}{2}$ f 20, = per ton: $\text{f } 10, =$

Lichtgas voor de chloorverbinding; nodig is 760 m^3
voor de verbinding van 2400 kg Cl_2 . Per ton Hg winnen
we immers 2900 kg Cl_2 , waarvan 10% reeds met
het water re. verbinding ruigert tot HCl , zodat er
2400 kg. overblijft. Prijshend op $\text{f } 0,05 / \text{m}^3$ maakt
dit dus $\text{v f } 35, =$

Zacht water voor HCl -absorptie en voor kalkbleesing.

Voor de HCl-absorptie is per uur 7500 l. nodig, dat is dus per ton H_2 (in 24 h wordt 6 ton geprod., dus 1 ton in 4 h): 30 m^3 .

Per ton H_2 is verder 2,7 ton CaO nodig, voor het bleuen en kalkmelk bereiding waarvan ca. 2 m^3 water gebruikt worden. Dus totaal 32 m^3 water is 2 ct. $\approx 1/60$, = (2 ct. = kosten van de ontbinding van het drinkwater. Ge. met Na. busarit).

2. Brandstofkosten.

Uit bijgaande flowsheet blijkt, dat generatorgas nodig is in de 2 spray-driers, de electrolyse-cellen en de sublimatie-oven.

1^e Spray-drier: 90.000 m^3 per dag, dat is $\frac{90.000}{6} = 15.000 \text{ m}^3$ per ton H_2

2^e spray-drier: per uur hebben we hiervoor nodig 400 kg aan rookgas van 700°C , dat is bij 20°C 9600 m^3 .

In de verbrandingskamer 1 wordt generatorgas verbreed met lucht, waarmee ingevuld rookgas verwarmd wordt.

Nemen we een verhouding $\frac{\text{reactief gas}}{\text{generatorgas}} = 2$, stellen we een toevan van $x \text{ m}^3$ generatorgas met verbrandingswarmte 1300 kcal/m^3 per uur, en $y \text{ m}^3$ rookgasen, van 300°C , welke beide tot 700°C verwarmd dienen te worden, dan is dus:

$$2x + y = 9600.$$

$y \text{ m}^3$ rookgas moet verwarmd worden van 300° tot 700°C .

De ~~motor~~ gemiddelde moline soort. warmte van 20-700°C is 7,3
(Perry, t. 736) en van 20-300°C is 7,1.

Benodigde warmte is dus $\frac{y}{24} \times (7,3 \times 600 - 7,1 \times 200) = 125y$ kcal.

Om $2x$ m³ rookgas te verwarmen van 20-700° (aannemende, dat
dat generatogas en verbrandingslucht hand zijn ingesond en de
reactiegassen pas na de verbranding verwarmd worden, worden)
is nodig $\frac{2x}{24} \times 7,3 \times 600 = 210x$ kcal.

Bij de verbranding van x m³ gas worden geleverd: $1300x$ kcal.

$$\text{Loo:} \quad 125y + 210x = 1300x.$$

$$125y = 1090x.$$

$$y = 8,7x.$$

Daarvoor $y + 2x = 9600$ is dus $10,7x = 9600$

$$x = \underline{900 \text{ m}^3}.$$

$$y = 8,7x = \underline{7800 \text{ m}^3}.$$

Per uur dient dus 900 m^3 generatogas aanwezig te worden,
dat is per ton $\text{Ry } 3600 \text{ m}^3$.

In de sublimatieoven wordt Ry gesublimeerd, waarvan
warmte nodig is: a) om Ry te verwarmen van 20-650°C
b) om Ry te sublimeren.

De soort. warmte van $\text{Ry} = 6,20 + 0,00133T - \frac{67000}{T^2}$ cal/mol.

De warmte, nodig voor a) is dan:

$$\int_{20}^{650} c_p dT = 6,20(650-20) + 0,00066(650-20)^2 + \frac{67000}{(650-20)}$$
$$= 3900 + 26 + 110$$

$$= 4030 \text{ kcal/mol.}$$

$$= 166.000 \text{ kcal/ton.}$$

De smeltwarmte bij 650°C bedraagt $2160 \text{ cal/mol} = 90 \text{ kcal/kg}$.

(Perry t. 499).

De verdampingswarmte bij 't kookpt. 1107°C bedraagt 38500 cal/mol ,
 dat is 1340 cal/g . De gemidd. soort. warmte van H_2 boven
 700° is $7,4 \text{ cal/mol}$, dat is $0,31 \text{ cal/g}$, dus de
 verdampingswarmte bij 650°C zal zijn $1340 + 1 \times 0,31(1107 - 650)$
 $= 1340 + 140 = 1480 \text{ cal/g}$.

$$\begin{aligned} \text{Subl. warmte bij } 650^{\circ}\text{C} &= \text{smeltwarmte} + \text{verd. warmte} \\ &= 90 + 1480 = 1570 \text{ kcal/kg} \\ &= 1.570.000 \text{ kcal/ton.} \end{aligned}$$

Totale warmte om 1 ton H_2 te sublimeren:

$$1.570.000 + 166.000 = 1.736.000 \text{ kcal.}$$

Ne nemen aan, in verband met stralings- en andere verliezen
 een bedrag van $2.000.000 \text{ kcal/ton H}_2$.

Hiervoor moet verbruikt worden: $\frac{2.000.000}{1200} = 1570 \text{ m}^3 \text{ gas.}$

De hoeveelheid gas om de elektrolytische cellen op temp. te
 houden schatten we op $100 \text{ m}^3/\text{ton H}_2$.

Zo kunnen we dan op een totaal van:

$$(15.000 + 3600 + 100 + 1570) = 20.270 \text{ m}^3 \text{ gasverbruik}$$

Gerekend is 2 ct/m^3 is dit $f 405, =$.

3). Electriciteitskosten.

Het energieverbruik van de door ons gebruikte cellen
 bedraagt ca. 10 kWh/kg H_2 , dat is per ton H_2 : 10.000 kWh .

Met behulp van Bray hebben we getracht een schatting
 te maken van het energieverbruik der verschillende
 apparaten en kussamen tot het volgende:

pomp zeewater: 33 kWh per ton H_2 .

4 pompen met veld. cap.: 132 kWh .

	165 kWh
3 pompen kleine capaciteit: $3 \times 20 =$	60 kWh.
3 volgende pompen (nog klein: $3 \times 5 =$	15 kWh
2 Spray-driers: $2 \times 200 =$	560 kWh.
chloro-verbinding (volgens Schreie) =	15 kWh.
(overige apparaten (water e.d.) =	500 kWh (geschat).
2 vacuumpompen + 3 fans =	400 kWh
	<hr/> 1739 kWh

Dus totaal verbruik aan electriciteit per ton $Pg = 19739$ kWh
 hetgeen we willen spreiden op 20000 kWh.

prijs a $\frac{2}{16}$ ct/l

4. Arbeidsloon.

Het aantal man-uren (mh) per ton Pg is hier de
 beslissende factor. Met behulp van Schreie en Perry
 hebben we schattingen gemaakt voor de arbeid aan
 de verschillende apparaten, en kwamen tot het
 volgende resultaat:

electrolyse (Schreie):	20 mh	(d.i. 5 man gedurende 4 h).
2 spray-driers (Perry):	12 mh	
chloro-verbinding (Schreie):	20 mh.	
kalcho-verbinding (Perry):	24 mh.	
sublimatie-oven:	14 mh.	
andere app. (geschat):	30 mh.	
	<hr/> 120 mh.	

Gerekend op een rendement van 0.5 ct/h, kunnen we
 voor arbeidsloon op een bedrag van f200, = per ton Pg .

rekening was, dat in 1940 de conjunctuur een stijgende
tendens vertoonde, terwijl de momenteel een dalende is,
den laatste was op een zeer globale schatting van de
kin getrapte fabriek van $\$2,500,000$ ^{300,000} investering.
De jaarlijkse kosten van afschrijving en onderhoud, zijn
25% van investering worden dan $\$625,000$.
Dan de jaarproductie ca. 2000 ton kettingen, zijn de
investeringkosten kin ton R: $\text{ruim } \$300, =$, of $\frac{1}{4}$ of $\frac{1}{400}$
ruim 30% van de bedrijfskosten.
Hun bleef dan een duidelijk, dat een latere
intenuit bevestig, zoals het kin getrapte, kan louse
wereld bij een volgende grote jaarlijkse ~~productie~~ ^{productie}.

Marktanalyse.

Deze is een belang om na te gaan, bij welke jaar.
productie het bedrijf verwacht gaat worden.

De marktprijzen in de weg spelen altijd een belangrijke rol.
Deze marktprijzen dalen in de omliggende tijdsper-
oden de grote productie, die kan bewijst werd.

Vandaag $\$12.60$ Ma de laatste omliggende bevestig de prijs is de U.S.
Dana $\text{ruim } = \sqrt{\frac{7.50}{4}}$ ^{205 dollar} / $\$6$, dat is $\$1,32$ kin kg. (kin: $1 \text{ kg} = \frac{1}{32}$).

Ma 1945 was de prijs in het U.K. $\$160$, = kin long ton,
dat is $\$165$. - kin 1000 kg, dat is $\$1,77$ / kg. (kin $1 \text{ kg} = \frac{1}{10,70}$)
De wereldproductie in 1945 ligt ongeveer van de
einde dan oorlog terug van 240.000 ton tot 55.000 ton
(vers. in 1944 en 1945).
De huidige stand van zaken is niet bekend.

De totale bedrijfkosten bedragen nu per ton Mg:

<u>grondstoffen</u> :	kalk	f 200,=	
	coke	- 40,=	
	lichtgas	- 35,=	
	Zacht H ₂ O	- 60,=	
			f 305,=
<u>brandstoffen</u> :	totaal (2 ct/lms)	- 405,=	
<u>electriciteit</u> :	totaal (2,5 ct/kWh)	- 500,=	
<u>arbeid</u> :	totaal (0,5 ct/mk)	- 600,=	
	per ton		f 1310,=

Andere kosten.

Behalve bedrijfkosten, wordt de uiteindelijke kostprijs van het product nog bepaald door kosten voor:

Vermiëwingen

- a). rente bedraagt ca. 4 % van kapitaal
- b). afschrijving .. " 20 % .. investeringskosten
- c). vaste onderhoudskosten .. 5 % .. "
- d). variabele .. " 3 % .. werkelijke omzet
- e). vaste overhead → .. 5 % .. max. omzet
- f). variabele .. " 8 % .. werkelijke omzet

Het is moeilijk, in een kort bestek een schatting te maken van deze kosten.

De investeringskosten in de fabriek te F. report met een jaarproductie van 8000 ton bedragen \$ 5.000.000. Nemen we de toenmalige dollarkurs aan of f 3,= (de fabriek was in 1940 gebouwd) en houden we er tevens

Wel bekend is echter, dat Ny in de toekomst het Al van zijn plaats zal verdrijven en zeker het belangrijkste metaal zal worden. Englands belangstelling in dit opzicht is buitengewoon groot.

Wij menen dan ook te mogen besluiten, dat een magnesiumindustrie voor ons land zeker gewerkvaardigd zal zijn in de naaste toekomst.

Hoofs reeds in het verslag van de heer Rammaker vermeld, is Ymuiden een bij uitstek geschikte plaats in verband met gunstige voorzieningen van grondstoffen, energie en arbeid.

Conclusie? Producties mischie hooplijf $16\% = f 7.50$
 $f 1.32 + f 0.40 + f 0.10 + f 1.20 = f 3.02$

begeven verhoopspeij 3x 2.50 die vande voolg
 $f 1.40 + 4.0 + 0.10 = 3 \times f 2.50 = f 7.50.$

W