

1535

"BEREIDING VAN MAGNESIUM UIT ZEEWATER"

door

W.A. Dekker en J. van Oldenborgh

14 december 1955.

Inhoud:

	blz.
I. Inleiding	1
II. Historie	2
III. Overzicht van de verschillende processen	3
IV. Keuze van het proces	6
V. Plaats van het proces	7
VI. Beschrijving van het proces	8
VII. Berekeningen en afmetingen der apparatuur	16
VIII. Economische aspecten	28
IX. Literatuuroverzicht	30
X. Bijlagen.	

I Inleiding:

In dit verslag wordt een beschrijving gegeven van de bereiding van Mg uit zeewater, hoofdzakelijk volgens het proces van de Dow Chemical Co., zoals uitgevoerd te Freeport (Texas). Na een historische inleiding en een kort overzicht van andere bereidingswijzen van magnesium wordt de keuze van dit proces gerechtvaardigd en wordt een globale berekening en een meer gedetailleerde beschrijving van de apparatuur gegeven. Een processchema en een stofbalans vergezellen dit rapport ter verduidelijking.

Een aantal malen is van de in de literatuur opgegeven apparatuur afgeweken enerzijds om een grotere continuïteit te bewerkstelligen, anderszijds om een zekere flexibiliteit ten aanzien van sommige grondstoffen te verkrijgen.

Er zij hier opgemerkt dat bij het ontwerpen van de installatie rekening is gehouden met de koppeling van één of meer andere procédés aan het hier beschrevene. Gedacht wordt b.v. aan de winning van broom of kalium uit zeewater. Ten dien einde zijn de zeewater-voedingspompen op een grotere capaciteit berekend dan voor de bereiding van magnesium alléén noodzakelijk is.

Anderzijds is rekening met de mogelijkheid om enige grondstoffen uit de directe omgeving te betrekken, gehouden.

II Historie:

Hoewel de magnesiumindustrie reeds 40 jaar oud is, kwam zij toch pas gedurende en na de tweede wereldoorlog tot een ontwikkeling van grote betekenis. Ter illustratie vermelden wij dat de totale wereldconsumptie in 1939 slechts 3000 ton per jaar bedroeg, in 1943 170.000 ton, terwijl het huidige wereldverbruik nog weer hoger ligt.

Het ziet er naar uit dat dit verbruik in de toekomst nog verder zal stijgen. De reden hiervoor is dat Mg in steeds grotere mate toepassing vindt, met als belangrijkste voorbeelden: auto-industrie (Duitsland), bereiding van titaan (Japan), vliegtuigindustrie (Amerika), alliages met Al en met edele metalen zoals thorium e.a., kathodische bescherming van materialen.

De voornaamste producenten zijn: de Verenigde Staten, Noorwegen en Canada. Andere producenten: Frankrijk, Engeland en Italië.

Sinds korte tijd is de "Dow Chemical Company" de enige producent van de Verenigde Staten met een jaarlijkse productie van 75.000 ton.* Deze ontwikkeling heeft een belangrijke rol gespeeld bij de keuze van het bereidingsproces, teneinde aan deze moderne productie-eisen te kunnen voldoen. Dit wordt nader toegelicht in hoofdstuk IV.

* Bedoeld wordt de toenemende vraag naar magnesium in de loop der jaren.

III Overzicht van de verschillende processen:

Teneinde een inzicht te verkrijgen in de mogelijkheden die bestaan om magnesium te winnen, is het interessant de ontwikkeling van deze industrie gedurende de tweede wereldoorlog in de V.S. te bezien.

Voor 1940 werd aldaar slechts in één fabriek Mg gewonnen, en wel door Dow Chem.Co. te Midland, Michigan, uit zoutwaterbronnen, waarin magnesium voorkwam in een concentratie van 3%. De capaciteit bedroeg 7.000.000 lb/jaar.

Ten gevolge van het gebruik van magnesium voor vliegtuigen en brandbommen steeg in 1940 de vraag naar dit metaal plotseling sterk. Het bleek nodig de productie te verzeestigvoudigen. Dit werd in 1942 bereikt, toen 8 fabrieken magnesium produceerden met een totale capaciteit van 400.000.000 lbs/jaar. Een overzicht van de toen gebezigde processen volgt hieronder: (In 1942 is er nóg een proces ontwikkeld: het ferrosilicon proces, volgens welk in 1943 10.000.000 lbs/jaar werd geproduceerd).

<u>Plaats</u>	<u>cap.</u> <u>(10⁶lbs)</u>	<u>grondstof</u>	<u>%-age</u> <u>Mg</u>
Dow, Michigan	18	"deep well brines"	3,00
Dow, Texas	36	zeewater	0,13
Dow, Texas	72	zeewater	0,13
Permanente Corp., Calif.	66	bruciet	41,60
Basic Magn.Ind., Nevada	112	magnésiet	28,70
Union Potash & Chem.Co., Texas	24	magnésiet	28,70
Diamond Alkali Co., Ohio	36	MgCl ₂ -opl.	25,00
Mathieson Alkali Works, La.	36	dolomiet	13,80

Het principe van ieder van deze processen zal nu hieronder in het kort worden aangegeven:

1) Dow, Michigan

Het proces is principieel gelijk aan het Dow-zeewater proces, doch technologisch iets eenvoudiger als gevolg van de

grotere concentratie waarin het magnesium beschikbaar is. Het is echter afhankelijk van de incidentele aanwezigheid van zoutwaterbronnen.

2) Dow zeewater proces

Dit is het proces, dat uiteindelijk gekozen is. Het komt neer op het neerslaan van $MgCl_2$ als $Mg(OH)_2$, indikken en filtreren van de suspensie, en dehydrateren. Het uiteindelijk verkregen $MgCl_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ wordt electrolytisch ontleed. Energieverbruik: 8-10 kWh/lb# Mg.

3) M.E.L.-proces (Magn. Electron Ltd., England)

Dit proces is in Engeland ontwikkeld uit een proces van de I.G. Farben, en tenslotte ook in Amerika uitgevoerd door B.M.I. (Basic Magnesium Industries) in Las Vegas, Nevada.

Magnesiet ($MgCO_3$) wordt geroost: $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$.

Het MgO wordt gechlloreerd door verwarmen met $C + Cl_2$:

$2 MgO + 2 Cl_2 + C \rightarrow 2 MgCl_2 + CO_2$. Het verkregen $MgCl_2 \cdot OH_2O$

wordt geëlectrolyseerd. Het energieverbruik bedraagt 9 kWh/lb# Mg.

4) Hansgirg-proces

Er zijn 4 fabrieken volgens dit proces, resp. in Oostenrijk, Wales, Korea en de V.S.

Als grondstof wordt gebruikt: bruciet ($Mg(OH)_2$) of magnesiet ($MgCO_3$).

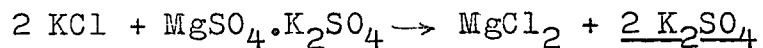
Dit wordt geroost en het MgO wordt met petroleumcokes tot briketten geperst. Deze worden continu gevoed in een oven waarin een temperatuur van $2100^\circ C$ heerst. Het evenwicht:

$MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$ is dan goeddeels naar rechts verschoven.

Vervolgens wordt dit evenwicht ⁱⁿgevroren door snelle koeling tot $200^\circ C$. Nu volgt een vacuumdestillatie: ($750^\circ C$, hoogvacuum). De Mg condenseert boven in de retort en wordt vervolgens door omsmelten gebracht op 99,9% zuiver Mg. Het energieverbruik is 8 kWh/lb# Mg.

5) International Minerals and Chemical Corp.

Te Carlsbad, New Mexico, wordt $MgCl_2$ verkregen in 18%-ige oplossing als bijproduct van K_2SO_4 -bereiding uit langbeiniet. Als volgt: $2(2MgSO_4 \cdot K_2SO_4) + 10 H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6 H_2O + MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4 H_2O$. Dit zoutmengsel wordt afgescheiden van de oplossing met een centrifuge en toegevoegd aan een verzadigde KCl-oplossing:



De $MgCl_2$ -oplossing wordt geconcentreerd en gedehydrateerd en vervoerd naar Austin, Texas, alwaar electrolyse plaats vindt in "Dow-cellen" (Union Potash & Chem.Co.).

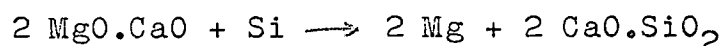
6) Mathieson Alkali Works & Diamond Alkali Co.

Dolomiet ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) wordt geroost, en het ontstane $MgO + CaO$ wordt behandeld met $CaCl_2$, bijproduct afkomstig van de "alkali-plant" tot $MgCl_2$. De massa wordt vervolgens behandeld met CO_2 . Al het Ca gaat over in $CaCO_3$, dat wordt afgefiltreerd. Het $MgCl_2$ wordt na concentratie geëlectrolyseerd in "Dow-cells".

7) Ferro-silicon-proces (The National Lead Co.)

In de loop van 1942 is dit proces ontwikkeld door de National Lead Co.

Dolomiet wordt geroost en het verkregen $MgO \cdot CaO$ gemengd met ferrosilicon, in briketten geperst en als zodanig gevoed aan vacuum-retorten. Reactie:



Het Mg destilleert over en zet zich af in de hals van de retort, waaruit het ladingsgewijs verwijderd wordt.

Resumerende kan men dus de bestaande processen als volgt onderscheiden:

- 1) Electrolytische processen: leveren het metaal in blokken (z.g. ingots).
- 2) Ferro-silicon processen: leveren het metaal als kristallen, die omgesmolten moeten worden, hetgeen een verhoging van de kosten per lbs. met 3 ¢ met zich mee brengt, zodat het werkelijke prijsverschil nog groter is dan in onderstaande tabellen tot uitdrukking komt. Deze fabrieken zijn alle in of na 1942 gebouwd.
- 3) Carbo-thermische processen: deze zijn niet door het Amerikaanse gouvernement gefinancierd, zodat er geen kostprijs gegevens van bekend zijn.

In 1945 zijn kostprijsgegevens vrijgegeven van de door het gouvernement gefinancierde bedrijven en deze zijn hier gedeeltelijk weergegeven (overgenomen uit Ind.Eng.Chem. 37 (1945) 608).

Electrolytische processen.

Fabriek	Plaats	Lowest unit cost ¢/lb.
Dow	Velasco	11,51
Diamond	Painesville, Ohio	16,31
Dow	Marysville	18,38
International	Austin, Texas	20,29
Mathieson	Lake Charles, La.	57,26
Basic	Las Vegas, Nev.	18,02
	Gemidd.	18,24 ¢/lb.

N.B. De Dow-plant in Marysville werkt evenals die te Midland met "natural brines" als grondstof, doch over de laatste zijn geen gegevens bekend.

*Always
Kont...*

Ferro-silicon processen.

Fabriek	Plaats	Lowest unit cost ¢/lb.
Mg-Reduction	Luckey	18,32
Electro Met.	Spokane	19,40
N.E. Lime	Canaan	22,17
Permanente	Manteca	27,83
Amco	Wingdale	29,13
Ford	Dearborn	55,05
	Gemidd.	27,39 ¢/lb.

Conclusie:

Het blijkt dus dat de electrolytische processen i.h.a. goedkoper zijn dan de ferro-silicon processen, en dat van de electrolytische processen het zeewater-proces veruit het meest economisch is.

IV Keuze van het proces:

Vergelijken we het zeewaterproces met de andere hiervoor genoemde processen, dan springen de volgende voordelen het meest in het oog:

- 1) De zeewatervoorraad is onuitputtelijk
- 2) Het afgewerkte zeewater kan weer naar de zee worden geretourneerd, zonder dat de magnesiumbron hierdoor wordt beïnvloed (regelmatige verversing). Dit is b.v. een groot voordeel t.o.v. het "Brinewell proces", waar we met grote additionele zoutproductie (c.q. loog en chloor) rekening moeten houden. Dit was één van de redenen dat de Dow Chemical corp. besloot van het Brinewell proces (in Midland uitgevoerd) naar het zeewaterproces te switchen.
- 3) Het transporteren en verwerken van de grondstoffen is gemakkelijker en goedkoper, daar het transport voor het grootste gedeelte kan geschieden door middel van pompen.
- 4) De fysische en chemische eigenschappen van het zeewater zijn relatief stabiel. Dit resulteert in een eindproduct van constante kwaliteit, terwijl de zuiverheid hoog is ($> 99,9\%$).
- 5) De meeste stappen in het proces zijn continu en kunnen automatisch geregeld worden.
- 6) Een hoog rendement kan worden bereikt; ca. 85-90% van het in het zeewater aanwezige magnesium kan worden vrijgemaakt.
- 7) De kostprijs van het Mg volgens het zeewaterproces is on-afhankelijk van de grondstoffenprijs.

Om te
afzetten

W. J. J.

Plaats van het proces:

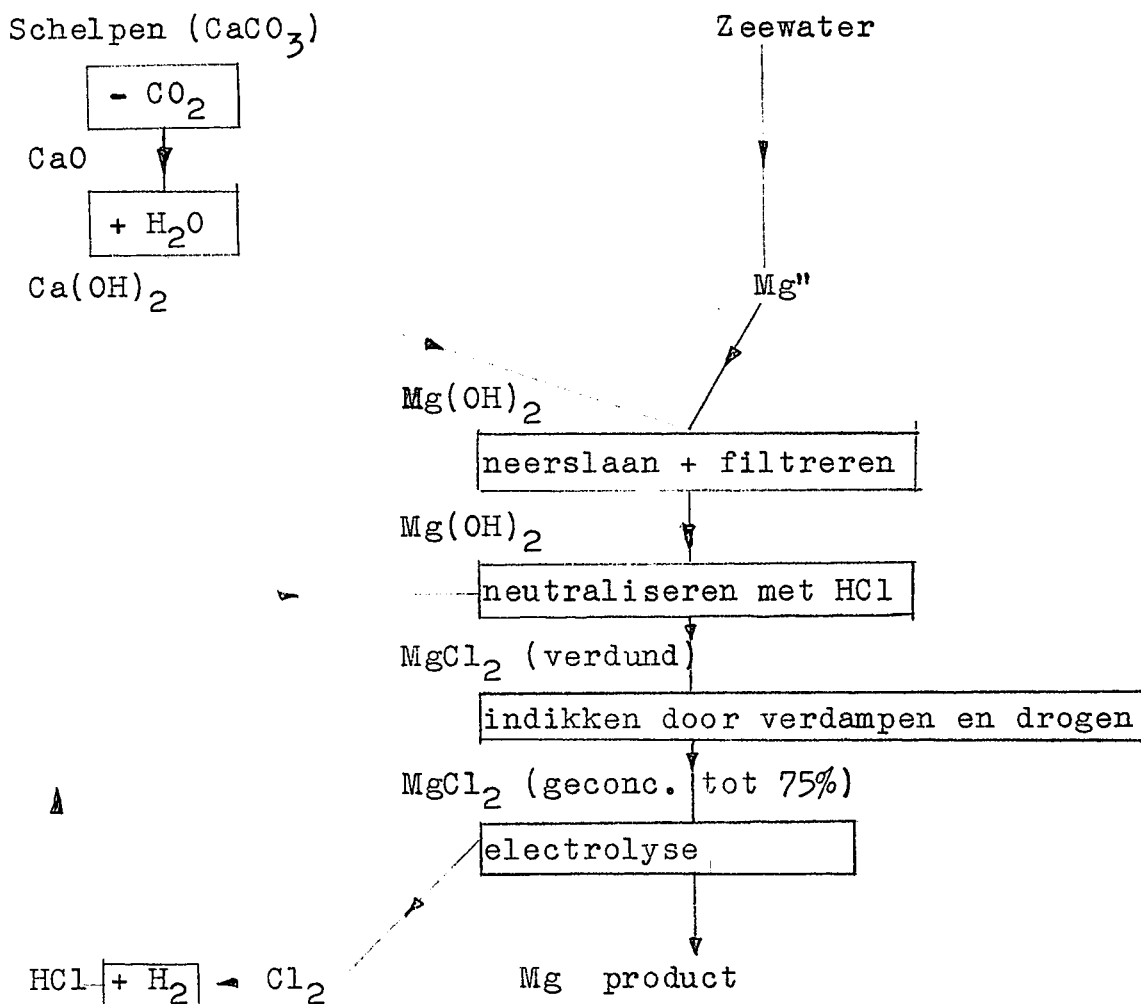
Gaat men er van uit, dat alleen Mg-winning uit zeewater wordt nagestreefd, dan is het proces betrekkelijk plaats-onafhankelijk. Immers dan zijn slechts de aanwezigheid van zeewater en een goedkope warmtebron vereist, benevens van schelpen of kalksteen. Met andere woorden: het aantal mogelijke plaatsen voor het oprichten van zulk een fabriek is dus vrij groot. Ten aanzien van het zeewater willen we nog opmerken, dat het percentage Mg van plaats tot plaats nog wel iets kan verschillen, zodat eerst een analyse moet worden gedaan. Dit is daarom nogal belangrijk, omdat met zulke enorme hoeveelheden water wordt gewerkt.

Wil men naast het Mg echter ook nog andere producten uit het zeewater winnen, zoals b.v. broom, dan gaat ook het klimaat een rol spelen. De absorptie van broomgassen in water is immers een functie van de temperatuur, terwijl bovendien het percentage broom in zeewater beduidend lager is dan dat van Mg. Het totale percentage zouten in zeewater bedraagt 3,5%. Deze zouten bestaan voor 3,7% uit magnesium en voor slechts 0,2% uit broom. Wij willen hiermee illustreren, dat er veel meer zeewater nodig is per gewichtseenheid geproduceerd broom, dan het geval was bij magnesium. Fluctuaties in de temperatuur van dit water (gedurende het jaar) kunnen dan een belangrijke rol gaan spelen.

Om een zo goed mogelijk renderend proces te krijgen, is de aanwezigheid van een goedkope warmtebron noodzakelijk. Dit kan zijn aardgas of industriegas (zoals ~~generatorgas~~, cokesovengas, watergas etc.). Tevens is het prettig, wanneer dit gas gedeeltelijk uit waterstof bestaat, daar dit met chloorgas - afkomstig van de cellen - tot HCl verbrand kan worden. Dit zoutzuur is nodig voor de neutralisatie van $Mg(OH)_2$.

V Beschrijving van het proces:

Voor het gemak geven wij aan het begin van deze discussie even zeer in het kort en schematisch weer, welke chemische omzettingen er tijdens het proces plaats vinden.



In het bijgaande flowsheet (bijlage I) zijn de diverse stappen van het proces genummerd. We zullen het proces aan de hand van deze nummering volgen en van stap tot stap een korte toelichting geven.

(1) Vanuit een soort haven (1) in de zee, wordt het zeewater de fabriek ingezogen. Daartoe is een betonnen muur aangebracht tussen de bodem van de haven en de zeespiegel, waarin zich op ca. 6 meter diepte een gat van 3 meter bevindt, zodat vers zeewater met een constante dichtheid wordt aangezogen. Er is een diep kanaal gegraven, dat vers zeewater met opkomend tij van de zee naar deze haven voert. Vanzelfsprekend dient dit kanaal dusdanig beschermd te worden, dat het niet door stromingen of branding kan dichtslibben.

In bovengenoemd gat is een grove zeef aangebracht. Ver-

(1a) volgens passeert het water een fijnere zeef (1a), welke zich bevindt juist voor de inlaat van 4 grote centrifugaalpompen. Elke pomp heeft een capaciteit van $266 \text{ m}^3/\text{min}$.

(1b) Aan de perszijde van elke pomp is een roterende zeef (1b) geplaatst, zodat het zeewater in totaal 3 maal gezeefd wordt: 2 maal vóór de pompen en 1 maal erna. Deze roterende zeven (4 in totaal) zijn 3 meter boven de grond geplaatst. Hierna stroomt het water met een snelheid van ca. $4,6 \text{ m/sec}$ door

(2) pijpleidingen - die $1,10 \text{ m}$ in doorsnede zijn - in chloreer-inrichtingen (2), waarvan er ook weer 4 zijn. Hier wordt zoveel chloor gedoseerd dat er $0,5 \times 10^{-4}\%$ vrij halogeen aanwezig is. Het chloreren dient om plantaardige en dierlijke organismen, die in het zeewater aanwezig zijn, te doden en zodoende aanzetting in het stromingscircuit tegen te gaan. Hierna vindt een splitsing van het doorgevoerde water plaats: ca. $46 \text{ m}^3/\text{min}$ (5%) zeewater wordt gebruikt voor het winnen van Mg, terwijl het overige water gebruikt wordt als koelend medium in de fabriek, en verder voor het winnen van andere producten zoals Br_2 e.a.

(2a) Daartoe zijn 4 enorme wachtbakken (2a) aangebracht, waarin dit koelwater wordt opgevangen alvorens het verder de fabriek ingaat. Dat gedeelte van het zeewater, dat voor de Mg-productie bestemd is, stroomt na de splitsing door 2 systemen verder. Alvorens nu verder te kunnen gaan, moeten wij eerst de bereiding van kalkmelk beschrijven; hetgeen als volgt geschiedt.

- (3) Schelpen worden gestort in 2 parallel geschakelde (3) roterende trommels, waar zij met water gewassen worden, teneinde verontreinigingen te verwijderen. Vandaar komen
- (4) ze in 2 roterende langwerpige kalkovens (4), welke een helling van ca. 6% hebben. Zo'n oven is verdeeld in:
- a) een voorverhittingszone, waar het vocht verdreven wordt en de lading op ontledingstemperatuur wordt gebracht,
 - b) een dissociatiezone, waar de eigenlijke ontleding plaats vindt (900°C),
 - c) naverhittingszone (1300°C).

De benodigde warmte wordt geleverd door de verbranding van aardgas.

De gloeiend hete CaO uit elke oven wordt met een emmer-

(5) transportband naar 2 Dorrco blussers (5) gevoerd, waar een overmaat water wordt toegevoegd. Deze blussers zijn gekoppeld aan een bezinkvat, waarin verontreinigingen (zoals zand, gruis e.d.) van de kalkmelk gescheiden kunnen worden. Dit is vooral van belang als in plaats van schelpen kalksteen als grondstof wordt gebruikt. Uit de 2 blussers wordt de kalkmelk door middel van 2 Dorrco pompen in een

(6) Dorr indikker (6) gepompt, waar het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gelegenheid krijgt om te bezinken. Hier vindt indikking plaats van 96 tot 240 kg/m^3 . Het overlopende water wordt teruggevoerd naar de blusser.

Thans kunnen we weer aansluiting maken met het eigenlijke magnesium proces, n.l. met het gezuiverde en gechloreerde zeewater. De producten van fasen (2) en (6) komen bij elkaar

(7) in (7), waar het zeewater en de kalkmelk snel en intensief gemengd worden in 2 daarvoor bestemde ejecteurs. Men gebruikt hierbij een overmaat kalkmelk om te voorkomen dat de boriumzouten tezamen met het $\text{Mg}(\text{OH})_2$ neerslaan. Dit zou namelijk een ophoping van genoemde zouten in de electrolysecel veroorzaken, waardoor het rendement aanzienlijk zou worden verlaagd.

(8) Uit elk der ejecteurs bereikt de suspensie een uitvloktank (8), die van onderen conisch toeloopt. In elk van deze tanken wordt de inhoud nog eens intensief gemengd, waarna (9) de vloeistof naar 2 verzamelbakken (9) wordt gedirigeerd door middel van 2 centrifugaalpompen. Deze verzamelbakken hebben ieder een volume van 360 m^3 en dienen als een bufferruimte tussen de 2 uitvloktanken (8) en de 4 Dorr indikers (10).

(10) In de reeds genoemde Dorr indikers (10) vindt de indikking van het $\text{Mg}(\text{OH})_2$ plaats. De Mg-suspensie vertoeft hier enige tijd welke voor de gekozen indikker ca. 22 uren bedraagt. De ingedikte massa vanuit elke indikker wordt met een Dorrco pomp getransporteerd naar de zogenaamde Moore (11) filters (11). Dit zijn langwerpige bakken, waarin per bak een serie van 100 "filterbladen" wordt gehangen. Door aan de binnenkant van deze rechthoekige holle bladen vacuum aan te brengen, wordt de filterkoek tegen de buitenkant gezogen, terwijl het filtraat aan de binnenkant van de "bladen" wordt afgevoerd. Zodra de koek op de filters een maximaal toelaatbare dikte heeft bereikt, wordt de hele "filterset" opgehesen en in een identiek gevormde bak neergelaten, waar de filterkoek gewassen wordt. Hierna wordt het geheel nogmaals verplaatst naar een derde bak -stortbak- waar de koek van het filter van binnenuit wordt afgeblazen met perslucht. Voor een vlotte gang van zaken in het bedrijf hebben wij een opstelling gekozen als in het fabrieksschema is aangegeven, d.w.z. 2 was- en 2 stortbakken, symmetrisch geplaatst t.o.v. 1 filterbak, terwijl 2 filtersets en 2 kranen zijn aangebracht. Hierdoor werd bereikt, dat de voeding continu in één filterbak kan worden gevoerd, terwijl het niveau praktisch constant blijft. Een transportschroef vervoert nu de natte ~~brekken van de~~ filterkoek - die 25 gewichtsprocenten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bevat - naar

(12) een mengtrommel (12), waar menging met 15% $MgCl_2$ -vloeistof plaats vindt, teneinde een gemakkelijk transporteerbaar mengsel te krijgen.

(13) Het $Mg(OH)_2$ wordt nu geneutraliseerd met een 15%-ige HCl-oplossing. Het mengen met HCl vindt plaats in een

(14) ejecteur, waarna het geheel in een mengbak (14) nog enige tijd geroerd wordt.

Vanuit de neutralisator wordt de vloeistof naar

(15) 4 verdampers (15) gepompt, teneinde een concentratie van het $MgCl_2$ van 15 tot 35% te bewerkstelligen. Het zij hier nog opgemerkt, dat een gedeelte van de 15% $MgCl_2$ -oplossing uit de neutralisatorbak gerecirculeerd wordt naar de mengtrommel (12).

De 15% $MgCl_2$ -oplossing wordt in grote torens gespreeid, die van binnen bekleed zijn met vuurvast steen. De fijne vloeistofdruppeltjes komen daar in contact met verbrandingsgassen met een temperatuur van ca. $650^{\circ}C$, welke in tegenstroom door de toren geblazen worden. Het principe van een verstuivingsdroger wordt hier toegepast, omdat bij het gebruik van normale verdampers de pijpen binnen enkele uren bedekt zouden zijn met een laag $CaSO_4$. De ontstane waterdamp wordt gecondenseerd met koelwater in een tweede toren en het warme condenswater wordt afgevoerd, terwijl de rookgassen, ontstaan bij de luchtverhitting met aardgas, door de schoorsteen verdwijnen.

(16) De afgetapt $MgCl_2$ -oplossing (35%) heeft een temperatuur van ca. $100^{\circ}C$ en wordt nu eerst gekoeld tot $50^{\circ}C$ (16).

Door het indampen tot 35% is de oplossing zo geconcentreerd geworden aan $MgCl_2$, dat het NaCl gaat uitkristalliseren. Dit is ook gewenst i.v.m. de samenstelling van de electrolysecelvoeding, die een bepaald toelaatbaar maximum aan NaCl heeft. Ook het $CaCl_2$ dient verwijderd te worden opdat geen ophoping van Ca- en Na-zouten plaats vindt in de cel. Dit gebeurt door zorgvuldige toevoeging van $MgSO_4$ in een van de

(17) 5 mengvaten (17). In deze vaten moet de oplossing 24 uur worden geroerd om de kristallen te laten groeien en uit de oververzadigde oplossing te doen neerslaan. Van deze 5 bakken wordt er steeds één gevuld en één leeggepompt, terwijl in de andere drie uitkristallisatie plaats vindt onder roeren. Vanuit deze bakken (17) bereikt de suspensie een

(18) "Oliver" vacuum filter (18), waar afscheiding van CaSO_4 , NaCl plaats vindt. In dit filter wordt een druk gehandhaafd van 3 cm Hg ($4 \times 10^3 \text{ N/m}^2$), d.m.v. een ^{2-traps} ejecteur.

(19) Het filtraat bereikt nu via een luchtafscheider (19)

(20) een warmtewisselaar (20), waar de MgCl_2 -oplossing wordt

(21) voorverwarmd tot 125°C , alvorens zij de volgende verdamper

(21) bereikt. In deze verdamper vindt indikking plaats van 35 tot 48% MgCl_2 . De 48% MgCl_2 -oplossing wordt vervolgens in een roterende mengtrommel gesproeid, welke hellend is opgesteld. In deze trommel vindt menging plaats van de voeding (48%) met een gedeelte van het eindproduct van de droger (75% MgCl_2). Het uittreedende product wordt via een (22) emmerlift boven in een droogkast (22) gedeponeerd. De droogkast is verdeeld in twee secties. Over de bovenste tien etages wordt lucht geblazen van 280°C , terwijl de MgCl_2 op ieder van de etages op 170°C gehouden wordt. De massa bevat hier ca. 68 gewichtsprocenten MgCl_2 (samenstelling $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Er moet voor gewaakt worden dat de temperatuur de 170°C niet overschrijdt, daar anders het MgCl_2 met zijn kristalwater reageert tot $\text{MgO} + \text{HCl}$. Wanneer de massa van de roterende schotels afvalt, bevat zij ca. 70% MgCl_2 . Een gedeelte van deze hoeveelheid wordt opgemengd met de voeding in de mengtrommel, terwijl de rest op de onderste etages terecht komt, waarover lucht van 480°C wordt geblazen en de temperatuur van de massa op 200°C wordt gehouden. Het eindproduct bevat tenslotte 75% MgCl_2 ($\text{MgCl}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$). Dit wordt gevoerd naar de electrolysecel.

Hand

Vanuit de droger wordt de celvoeding met een "drag chain" naar de cellen getransporteerd.

Deze electrolytische cel is een rechthoekige stalen pot, waarin 22 grafiet anodes hangen. De bodem van de pot werkt als kathode. Er zijn in totaal 100 cellen in serie. De totale spanning over de gehele serie bedraagt 600 - 650 V gelijkstroom. 14.000 V wisselspanning wordt d.m.v. Hg-boog gelijkrichters omgezet in 600 - 650 V gelijkspanning. Iedere cel werkt bij ca. 6V en 30.000 - 70.000A. De ontledingsspanning van $MgCl_2$ is 2,3V. De temperatuur van de cel wordt door uitwendige verhitting op $700^{\circ}C$ gehouden. Het gesmolten Mg komt bovendrijven en vloeit via een overloopsysteem in bakken, die 2 à 3 maal daags worden leeggegoten. Op de bodem bevindt zich een sponsachtige koek, genaamd "sludge". Zij bestaat uit 18% MgO , een aantal % Mg, 1% zware metalen en het restant badvloeistof in de poriën van de spons. Deze "sludge" wordt ongeveer eenmaal per dag verwijderd.

De samenstelling van het bad is: 25% $MgCl_2$, 15% $CaCl_2$, 60% NaCl.

Deze zouten worden van tijd tot tijd gesuppleerd door een gedeelte periodiek met de "sludge" het bad verlaat. De zouten worden aan het bad toegevoegd om 3 redenen:

- 1) zij verhogen de geleidbaarheid
- 2) zij verlagen het smeltpunt
- 3) zij verhogen het s.g. en vergemakkelijken het afscheiden van Mg.

In verband met 1) en 3) is NaCl gunstiger dan KCl.

De voeding mag niet meer dan 10 p.p.m. aan Borium bevatten, daar dit zich anderz ophoopt in het bad. Dit heeft tot gevolg dat metallisch B zich in het Mg insluit en het geheel zo zwaar maakt, dat er een belangrijke hoeveelheid Mg in de "sludge" terecht komt. Het middel om een te hoog B-gehalte te voorkomen is eerder reeds genoemd.

Handwritten note:
Borium

Het water in de voeding (ca. 20%) verdampt voor het grootste deel direct bij het invoeren in de cel, indien dit langzaam en regelmatig geschiedt. Een gedeelte ontleedt echter. De H_2 vormt met Cl_2 een weinig HCl en de O_2 oxydeert de anodes enigszins, zodat deze dagelijks dienen te worden bijgesteld.

Het Cl_2 dat uit de cellen ontwijkt wordt met H_2 verbrandt tot HCl en vervolgens wordt het HCl geabsorbeerd in zoveel water dat een ca. 15%-ige HCl -oplossing wordt verkregen. Teneinde voldoende HCl voor de neutralisatie van $Mg(OH)_2$ te produceren wordt van elders nog Cl_2 bij gesuppleerd.

Verondersteld wordt dat de H_2 van elders wordt betrokken. De meest economische bereidingsmethode zal n.l. sterk afhangen van de plaats waar de fabriek staat. Vandaar dat de bereidingswijze in het midden gelaten wordt.

VII Berekeningen en afmetingen der apparatuur.

Opmerking. Slechts daar waar zulks van belang werd geacht, zijn wij uitvoerig op de berekeningen ingegaan. In de overige gevallen volstaan wij met een overzicht te geven van de resultaten van eenvoudige berekeningen, benevens een opsomming van de voornaamste afmetingen.

(1) Aanzuigpunt zeewater: 6 - 9 m. onder de zeespiegel.
Hoogte instroomopening: 3 m.

(1a) Grove zeef. Materiaal: staal. Openingen: 1/2".

4 Centrifugaalpompen. Capaciteit $\approx 266 \text{ m}^3/\text{min}$. Opvoerhoogte = minimaal 3 m. boven de zeespiegel. Aanzuigpunt: 7 - 8 m. onder de zeespiegel. Diameter pijpleiding perszijde = 1,10 m. Snelheid doorstromend zeewater bedraagt ca. 4,65 m/sec.

(1b) Roterende zeeftrommel. Capaciteit = $4,43 \text{ m}^3/\text{sec}$.
 $\varnothing = 2,5 \text{ m}$. Lengte = 6 m. Volume = 29 m^3 . Zevend opp. ca. 42 m^2 .
Snelheid gezeefde water $\approx 0,1 \text{ m/sec}$. Verbliftijd $\approx 6,6 \text{ sec}$.
Materiaal = Monel. Openingen = 6 mesh.

(2) Chloreerinrichting. Zeewater gechloreerd tot $0,5 \cdot 10^{-4} \%$ vrij Cl_2 . Totaal benodigd voor 4-voudige apparatuur: 30 kg Cl_2/hr .

(2a) Opvangbakken koelwater. Afmetingen: Lengte = 20 m.)
Breedte = 8 m. } Volume = 800 m^3
Hoogte = 5 m. }

Dikte wand bak: 6 cm. Materiaal: beton, Verbliftijd water: 12 min.

Diameter leiding na koelwateraflaat gereduceerd tot $\varnothing = 0,33 \text{ m}$. $v_{\text{water}} = 4,65 \text{ m/sec}$.
2 systemen. Capaciteit van elk systeem = $2,28 \text{ m}^3/\text{min}$.

(3) Wastrommel schelpen. $\varnothing = 1,5 \text{ m}$. Lengte = 5 m. Lading = 160 ton schelpen/dag trommel.

(4) Roterende kalkoven. $\phi = 2,10$ m. Lengte = 90 m. Helling is ca. 6%. Verbliftijd = 7 min. Binnenvoering: 15 cm vuurvast steen. Max. temperatuur: 1300°C . Omtreksnelheid: 1,83 r.p.m. Capaciteit: 150 ton CaO/dag.

Berekening verbliftijd:

$$\tau = \frac{0.19 L}{N \cdot D \cdot S} \quad \text{waarin} \quad \begin{array}{l} \tau \text{ in min.} \\ L \text{ in ft. (lengte)(300)} \\ N \text{ in r.p.m. (1,8)} \\ D \text{ in ft. (diameter) (7)} \\ S \text{ in ft/ft. (helling)(0,625)} \end{array}$$

Berekend: $\tau = 7$ minuten.

Warmtebalans voor 1 oven:

Benodigde warmte:	BTU/lb.CaO
a) voorverhittingszone 900°C	862
b) dissociatiewarmte CaCO_3	1212
c) naverhittingszone 1300°C	175
Totaal	2249 BTU/lb.CaO
	5000 BTU/kg.CaO.

Uit materiaalbalans:

Productie = 10 ton CaO/uur,
m.a.w. benodigd: 50.000.000 BTU/uur.

Warmtebron:

Aardgas $1000 \text{ ft}^3/\text{min} = 60.000 \text{ ft}^3/\text{uur}$.

Gemiddelde verbrandingswarmte $1000 \text{ BTU}/\text{ft}^3$.

Stel rendement $\approx 82\%$, dit levert een warmte van 50.000.000 BTU/uur.

(5) Kalkblusser. Afmetingen mengbak: $\phi = 3,6$ m. Lengte = 3 m.
Volume $\approx 30 \text{ m}^3$.

Productie: 120 ton CaO/dag. Gewichtsverhouding water;kalk = 10:1.

2) De hoogte is te berekenen uit:

$$V = \frac{4\tau}{3G} \frac{(G-L)}{(S-L)}$$

G = s.g. van de vaste stof = 2,4

L = s.g. van de vloeistof = 1,0

S = gemiddeld s.g. van de suspensie over de compressiezone =

$$\frac{1,07 + 1,00}{2} = 1,035.$$

τ = verblijftijd nodig om een bepaalde verdichting te verkrijgen.

is slechts empirisch te bepalen en is o.m. een functie van de aard van het neerslag en de omstandigheden waaronder het is neergeslagen.

Aangezien hierover geen gegevens bekend waren is een schatting gemaakt. Uit de litteratuur is bekend, dat als maximale hoogte voor de compressiezone geldt $h = 3$ ft. Deze maximale waarde is hier aangehouden, hetgeen voor de verblijftijd geeft:

$$\tau = 22 \text{ hr.}$$

Voor hoogte van de heldere zone is genomen $3 \text{ ft.}^{\ast})$, zodat de totale hoogte wordt: $h = 6 \text{ ft} = 2 \text{ m}$. Aangezien er steeds deeltjes zijn die te klein zijn om naar beneden te vallen is er steeds een zeker verlies aan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in de overstroom.

Dus:

$$\varnothing = 60 \text{ m.}$$

$$A = 11.300 \text{ m}^2.$$

$$h = 2 \text{ m.}$$

$$\tau = 22 \text{ hr.}$$

4 Dorrco pompen. Debiet $17 \text{ m}^3/\text{uur}$.

$\ast)$ De heldere zone moet een zodanige hoogte hebben, dat de verticale stijgsnelheid van het water over het gehele oppervlak nagenoeg gelijk is.

- (11) Moore filters. 5 tanks (lengte = 27 m.
afmetingen 1 tank = (breedte = 3 m.
(hoogte = 3,60 m.

100 filterbladen per set.

Afmetingen filterblad: 1,50 x 2,40 m.

Berekeningen:

100 filterbladen per bak.

Neem aan dikte filterkoek per filtratie = $1\frac{1}{8}$ " \times). Gewicht filterkoek per filtratie: $100 \times 1,50 \times 2,40 \times 0,037 \times 2400 = \underline{33000 \text{ kg Mg(OH)}_2}$

Volgens materiaalbalans:

Productie = $\underline{32.800 \text{ kg Mg(OH)}_2}$ (25%).

Rekenen we 1 uur voor filtreren, wassen storten, dan kan 1 set dus juist aan de gevraagde productie voldoen.

Om technische redenen nemen wij echter 2 sets, teneinde een continue gang van zaken te bevorderen.

\times) De koek mag niet dikker worden dan $1\frac{1}{8}$ " , daar hij anders bij het transporteren van de filterbladen afvalt.

- (12) Mengtrommel. $\phi = 2,5 \text{ m.}$

lengte = 6 m.

Volume $\frac{1}{3}$ gevuld = 10 m^3 .

= 12 min.

Helling = $4\frac{1}{2}\%$.

- (14) Neutralisator. $\phi = 4 \text{ m.}$ Totale hoogte = 3 m. Hoogte overloop = 1,5 m. Materiaal: met rubber beklede stalen tanks.

- (15) Verdampers.

a) sproeitorsen $\phi = 6 \text{ m.}$
hoogte = 20 m.

b) condensoren $\phi = 3 \text{ m.}$
hoogte = 20 m.

c) wastoren $\phi = 6 \text{ m.}$
hoogte = 20 m.

Bekleding: vuurvaste steen.

Capaciteit 1 verdamper = $13.000 \text{ kg H}_2\text{O/uur}$

Berekeningen:

Warmtebalans:

kookpuntsverhoging 15% $\text{MgCl}_2 = 10^\circ\text{C}$, dus kpt. = 110°C .

Temp. inkomende $\text{MgCl}_2 = 65^\circ\text{C}$.

$T = 45^\circ\text{C}$.

Uit materiaalbalans: 48.900 kg H_2O verdampt/uur.

Vereiste warmte/uur = $(\text{kg. oplossing})(c_{p_{\text{opl.}}})(T) + (\text{kg. H}_2\text{O})(r_{\text{H}_2\text{O}})$
= 31.000.000 kcal/uur.

Toegevoerde warmte/uur: (4 branders
Aannamen { 600 ft^3 aardgas/min/brander
(gem.verbr.warmte = 100 BTU/ ft^3)

Totaal warmte/uur = 37.000.000 kcal/uur, indien de branders op maximale capaciteit werken.

Een en ander is in overeenstemming met de maximale capaciteit van de verdamper, welke 52.000 kg H_2O /uur bedraagt.

(16) Koeler. $\varnothing = 1,80$ m.

lengte = 5,30 m.

lengte buis = 4,50 m.

aantal buizen (2") = 90.

Berekeningen:

Vloeistof koelen van $100 \rightarrow 50^\circ\text{C}$.

Intreetemp. koelwater = 15°C .

Uittreetemp. koelwater = 40°C .

Af te voeren warmte = $1,5 \times 10^6$ kcal/uur, aannemende dat

$T_{\text{MgCl}_2} = 50^\circ\text{C}$, $c_{p_{\text{MgCl}_2}} = 0,7$ en hoeveelheid oplossing = 45.000 kg.

Uit $Q = U A (\Delta T)_{\text{lm}}$ is het benodigde koelende oppervlak te berekenen.

Aanname $U = 500$ kcal/ m^2 $^\circ\text{C}$.

Bereken $(\Delta T)_{\text{lm}} = 46^\circ\text{C}$.

Te berekenen $A = 65 \text{ m}^2 = 700 \text{ ft}^2$.

Nemen we 2"buizen van 15' lang ($A = 8.1 \text{ ft}^2/\text{buis}$), dan blijkt dat voor deze koeler ca. 90 buizen nodig zijn, ieder 4.5 m. lang.

(17) Wachtbakken. $\phi = 6$ m. }
 hoogte = 5,5 m. } volume = 140 m³.
 5 stuks.

(18) Roterend vacuum filter. $\phi = 2$ m.
 breedte = 1,5 m.

Berekeningen:

<u>Voeding</u>	<u>Te filtreren</u>	<u>Filtraat</u>	
13430 kg MgCl ₂	200 kg CaSO ₄	13250 kg MgCl ₂	} 30 m ³ / uur ^{uur.}
24450 kg H ₂ O	350 kg NaCl.	24450 kg H ₂ O	
230 kg CaSO ₄		0 ³⁰ kg CaSO ₄	
450 kg NaCl.		100 kg NaCl.	

$\rho_s = 2200 \text{ kg/m}^3$

$\rho_L = 1250 \text{ kg/m}^3$

x = massa fractie v/d vaste stof
 in de voeding = 0,0195

X = porositeit van de koek = 0,3.

V = 30 m³/uur

A = opp. v/h gedeelte v/d trommel
 dat is ondergedompeld = 3,14 m²

Trommel (zie fig.)

b = 1,50 m.

r = 1,00 m.

$\theta = 120^\circ$

w = 2,1 rad./min. of

v = 0,33 omw/min.

Wat wordt met deze aannamen de dikte van de koek?

$$L = \frac{v \rho_L x}{A (\rho_s (1-x)(1-X) - \rho_L x X)} = 0,0025 \text{ m.}$$

Vacuum.

Daar over de eigenschappen van de koek niets bekend is, is een waarde voor de koekweerstand geschat: $C_v = 4 \cdot 10^5$.

Δp is nu te berekenen uit:

$$\Delta p = \frac{C_v \cdot v^2}{A^2 \cdot \tau} = 96 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2.$$

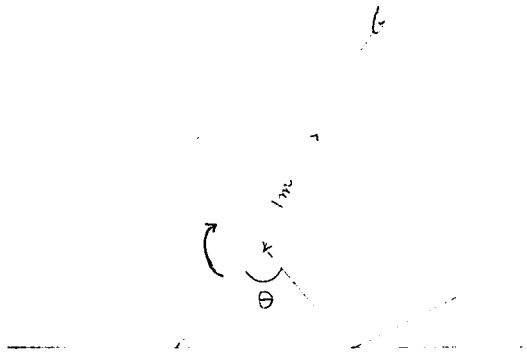
A = 3,14 m²

$\tau = 1 \text{ min. (= } 120/360 \cdot 2 \text{ r/w)}$

V = 0,5 m³/min.

Het vacuum bedraagt dus: $p = 4 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 \text{ abs. (= ca. } 3 \text{ cm Hg)}$.

Dit is bereikbaar met een ejecteur ($p_{20^\circ\text{C}} \text{ H}_2\text{O} = 1,7 \text{ cm Hg}$).



(20) Voorverwarmer. $\phi = 1$ m. lengte = 3,80 m.
40 (5/4")/1" buizen met een lengte van 3,4 m.
Stoom: 170°, 8 ata.

Berekeningen:

Temp. MgCl₂-opl. uit filters = 15°C.

Kkpt. MgCl₂ 35% = 125°C.

Opwarmen tot kooktemperatuur.

Debiet = 45.000 kg MgCl₂ opl/uur. (c_p)_{opl.} = 0,8.

Te berekenen:

benodigde warmte = 3.000.000 kcal/uur.

$Q = U A (\Delta T)_{lm}$. Neem aan $U = 2000$ kcal/uur °C m²

bereken $(\Delta T)_{lm} = 83$ °C.

Vindt $A = 18$ m² = 195 ft².

Maten der buizen: (5/4")/1"

Lengte der buizen: 3,4 m.

Aantal = 40.

Warmtebron: stoom van 170°C en 8 ata.

Benodigde stoom:

$$\frac{3 \times 10^6}{W_{damp} - W_{vlstf.}} = \underline{6100 \text{ kg stoom/uur.}}$$

(21) Verdamper. $\phi = 1,30$ m.

Lengte = 5,70 m.

180 buizen (5/4")/1" met een lengte van 4,90 m.

Stoom: 180°C, 10 ata.

Berekeningen:

Intreetemp. $\text{MgCl}_2 = 125^\circ\text{C}$.
Uittreetemp. $\text{MgCl}_2 = 170^\circ\text{C}$.
 H_2O damp uit $= 150^\circ\text{C}$.
kkpt. MgCl_2 (35%) $= 125^\circ\text{C}$.
 H_2O verdampt 9250 kg/uur.
 $r_{\text{H}_2\text{O}} = 525 \text{ kcal/kg}$.

Berekend:

benodigde warmte $= 4,9 \times 10^6 \text{ kcal/uur}$.

$Q = U A (\Delta T)_{lm}$. Berekend $(\Delta T)_{lm} = 25^\circ\text{C}$.
Neem aan $U = 1700 \text{ kcal/uur } ^\circ\text{C m}^2$
($X = 350 \text{ BTU/ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F hr}$)
vind $A \sim 1230 \text{ ft}^2 \cong 115 \text{ m}^2$.

Bij gebruik van (5/4")/1" buizen dus benodigd 180 buizen met een lengte van 4,90 m.

Warmtebron:

Stoom 180°C en 10 ata.

Benodigd:

$$\frac{4,9 \times 10^6}{W_{\text{damp}} - W_{\text{vlstf.}}} = 10.000 \text{ kg stoom/uur.}$$

(22) Drooginstallatie.

a) Roterende mengtrommel

Afmetingen: $\varnothing = 3 \text{ m}$.
 lengte = 18 m. } volume = 125 m^3 .
 helling = 5%.

b) Emmerlift

Breedte = 2 m.

Totaalhoogte = 22 m.

c) Droogkast

$\varnothing = 15 \text{ m}$. Totaalhoogte = 15 m.

Hoogte bovenste 12 etages = 12,5 m.

Hoogte onderste 2 etages = 2,5 m.

Inkomende lucht: $140 \text{ m}^3/\text{sec}$.

Door de cyclonen afgevoerd: $42 \text{ m}^3/\text{sec}$.

d) Cyclonen

\varnothing inlaat = 0,60 m.

\varnothing cycloon = 1,20 m.

h cycloon = 4,80 m.

\varnothing uitlaat top = 0,60 m.

e) Wastoren

\varnothing = 4 m.

h = 11 m. Aantal = 3.

Berekeningen:

Het is ondoenlijk om veel aan deze droogkast te berekenen zonder in het bezit te zijn van voldoende empirische gegevens over dit drogingsstelsel.

Uit de literatuur zijn echter voldoende gegevens bekend omtrent deze drooginstallatie. Zij zijn hieronder gegeven.

* { Temp. overstrijkende lucht = 280°C

* { Temp. MgCl_2 -koek = 170°C

(Snelh. overstrijkende lucht = 0,6 m/sec.

Gem. partiaalspanning H_2O in de droogkast = 100 mm Hg

Totale maximale verdampingscapaciteit $8500 \text{ kg H}_2\text{O}/\text{uur}$.

* Deze gegevens zijn voor de bovenste 10 etages. Voor de onderste twee geldt:

Temp. overstrijkende lucht = 480°C

Temp. koek = 200°C

Snelheid lucht = 0,75 m/sec.

Cyclonen en wastorens:

Afgevoerd wordt 42 m^3 gasmengsel/sec. Behalve 3 cyclonen zijn ook 3 wastorens aanwezig. De snelheid van het gas door deze torens, welke een diameter hebben van 4 m., bedraagt 0,8 m/sec, hetgeen een redelijke waarde is. Hierbij is afkoeling van het gasmengsel tijdens het transport naar de wastorens in

rekening gebracht. Volume contractie gesteld op 20%.

(23) Electrolyse cel. Rechthoekige stalen potten:

Afmeting 1,8 x 3,4 x 1,5 m.

22 anodes per cel.

Afmeting anode $\phi = 0,20$ m.

h = 2,70 m.

Electrodes: grafiet.

Voltage: 6,3 V/cel.

Afstand electr.: 0,038 m.

Amperage: 60.000 Watt.

Temp. = 700°C.

(24) HCl ovens. Aantal ovens: 4. $\phi = 1,80$ m.

h = 8,0 m.

Berekeningen:

Capaciteit/oven: 2500 kg Cl₂/hr = 2600 kg HCl/uur.

Koeling:

Er ontstaat aan reactiewarmte $Q_r = \frac{2600}{36} \times 22000 = 1600.000$ kcal/uur.

Warmte afgevoerd door de wand:

$$\left. \begin{array}{l} U = 73 \text{ kcal/uur } ^\circ\text{C m}^2 \\ (\Delta T)_{lm} = 450^\circ\text{C} \\ A = 2 \pi \times 0,9 \times 8 \end{array} \right\} Q_w = 1.475.000 \text{ kcal/uur.}$$

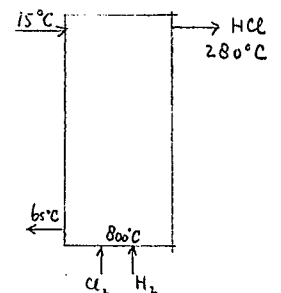
Warmte afgevoerd door het gas:

$$Q_{HCl} = c_p \times 2600 \times 280^\circ = 125.000 \text{ kcal/uur.}$$

$$\text{Benodigd koelwater: } \frac{1.475.000}{1 \times 50} = 29.500 \text{ kg/uur.}$$

Teneinde de koelwaterfilm goed langs de buitenwand van de toren te geleiden, zijn aan de buitenkant een aantal leid-schotten aangebracht.

De toren is aan de binnenzijde bekleed met "Karbate".



(25) HCl absorptietoren.

$$\varnothing = 2,5 \text{ m.}$$

h = afhankelijk v/d pakking

$$v = 0,7 \text{ m/sec.}$$

gasstroom in = 10.000 kg HCl/uur

waterstroom in = 50.000 kg H₂O/uur

intreetemp. = 600 °F

(ρ_{HClgas}) onder de heersende condities = 1,15 kg/m³

($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$) = 1000 kg/m³.

pakking: $\frac{1}{2}$ " "Berl saddles".

Eindproduct: 20% HCl. Bekleding toren: vuurvaste steen.

Berekeningen:

Berekening gassnelheid in de toren volgens grafiek in Brown:

$$\frac{L}{V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} = 0,175 \quad \text{en hieruit via grafiek}$$

$$\frac{v^2}{g_c} \left(\frac{a}{x^3}\right) \frac{v}{L} \left(\frac{u}{L}\right)^{0,2} = 0,08,$$

waaruit volgt $v = 0,7 \text{ m/sec.}$

Dit is de stuwsnelheid.

Neem aan als stroomsnelheid 0,5 m/sec. Hieruit berekenen we als minimaal vereiste diameter

$$\varnothing = 2,5 \text{ m.}$$

Uittreetemperatuur van de oplossing is ongeveer 30°C, gebaseerd op een intreetemperatuur van het water van 15°C en van het gas van 300°C. De mengwarmte bedraagt 16 kcal/kg HCl.

Al het materiaal, dat met HCl in aanraking komt (zoals leidingen, tanks etc.), is met rubber bekleed.

Economische aspecten:

De grootste producenten van Mg zijn momenteel:

V.S.: Dow Chemical Co.

Canada: Aluminium Company of Canada Ltd.
Dominium Magnesium Ltd.

Noorwegen: Norsk Hydro

Frankrijk: Soc. d'Electrochemie, d'Electrometallurgie des
Aceries Electriques d'Ugine

Italie: Societa Italiana des Magnesio

Engeland: Magnesium Elektron Ltd.

Is er nog meer?

De voornaamste afnemers zijn:

De V.S., Duitsland, Japan, Engeland, Frankrijk en Zuid-Amerika. Wat betreft de Duitse markt is er een grote concurrentiestrijd tussen Dow, Norsk Hydro en Italie in mindere mate, terwijl Canada en de V.S. elkaar beconcurreren op de Japanse markt. De Franse en Engelse grenzen zijn beschermd. Frankrijk kan zichzelf bedruipen en Engeland vult zijn tekort aan uit Canada. Ook de Italiaanse markt is beschermd. Italie richt zich vooral op export naar Duitsland, aangezien haar eigen consumptie gering is.

De verkoopprijzen van puur magnesium liggen bij de meeste producenten ongeveer gelijk terwijl de prijzen van magnesiumalliages van de ene producent tot de andere iets verschillen. Momenteel bedraagt deze prijs $\sim 30 \text{ ¢}$ per pound magnesium voor de V.S., Canada, Noorwegen en Engeland. Vergelijken we hiermee de prijs gebaseerd op de oudere productieprocessen - $\sim 50 \text{ ¢}$ per pound - dan illustreert dit wel duidelijk welk een verlaging in kostprijs werd bereikt. Trouwens deze kostprijs moet voor de V.S. wel laag liggen, daar anders concurrentie op de Europese markt - transportkosten, afstand ~ 5000 mijl - voor hen niet mogelijk zijn. Goedkope energie, kalk en een goedkoop proces zijn de basis voor deze lage kostprijs.

In de naaste toekomst zal de grootste concurrentiestrijd zich afspelen op de Japanse en de Duitse markt. De titaanproductie in Japan gaat snel omhoog evenals de productie van automobielen in Duitsland. Een ander land waarin de Mg-producenten geïnteresseerd zijn is Australië, waar de industrie zich snel uitbreidt, met name de aluminiumindustrie.

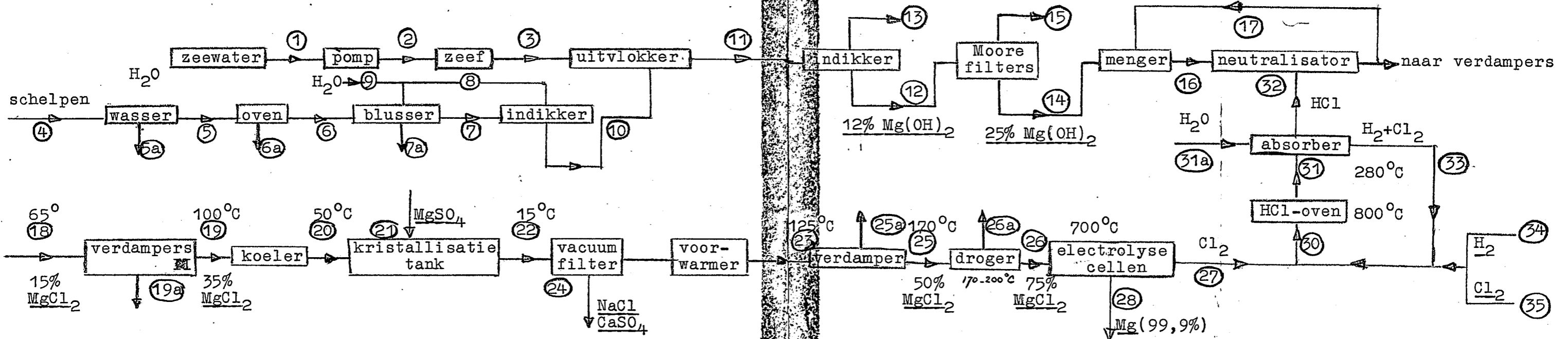
Verder neemt het toepassingsgebied van magnesium met de dag toe, zodat de productie van magnesium in de komende jaren zich in verder opwaartse lijn zal bewegen.

Literatuuroverzicht:

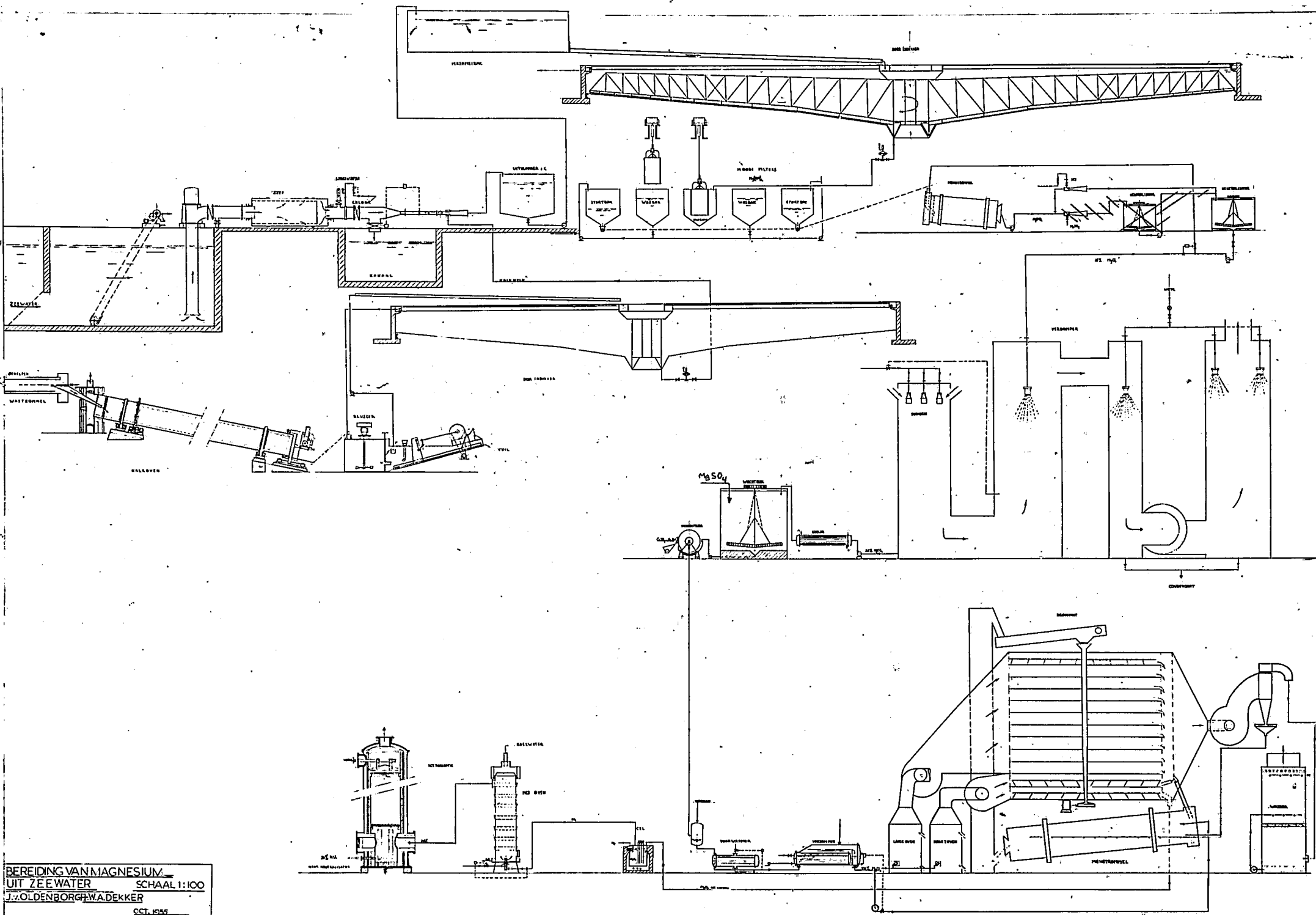
- 1) W.P. Schambra: Trans.Am.Inst. of Chem.Engineers, 41 (1945)
 - 2) R.M. Hunter: Trans. Electrochemical Society, 86 (1944)
 - 3) C.M. Shighly: Journal of Metals, 3 (1951) 25
 - 4) L.C. Stewart: Ind.Eng.Chem., 26 (1934) 361
 - 5) H.A. Klagsbrunn: Ind.Eng.Chem., 37 (1945) 608
 - 6) S.D. Kirkpatrick: Chem. and Metallurg. Engineering, 48 (1941)
no. 11, p.76
 - 7) Trans. of the Am.Inst. of Mining and Metallurgical Engineers,
159 (1944): Reduction and Refining of Non-Ferrous Metals,
p.280-392
 - 8) Engineering and Mining Journal, 143 (1942) 35
 - 9) M.R. Hatfield and C.E. Ford: Trans.Am.Inst. of Chem.Eng.
42 (1946) 121
 - 10) E.J. Roberts: Mining Engineering, March 1949
 - 11) W.B. Gery: Chemical Engineering, June 1955
 - 12) Encyclopedia of Chemical Technology, 12, p.126-145
-
- 1) J.H. Perry: Chemical Engineers Handbook
 - 2) Brown: Unit Operations
 - 3) W.H. McAdams: Heat Transmission
 - 4) R.N. Shreve: The Chemical Process Industries
 - 5) D.Q. Kern: Process Heat Transfer
 - 6) T.K. Sherwood and R.L. Pigford: Absorption and Extraction
 - 7) F.C. Vilbrandt: Chemical Engineering Plant Design.

Materiaalbalans

Bijlage. 2



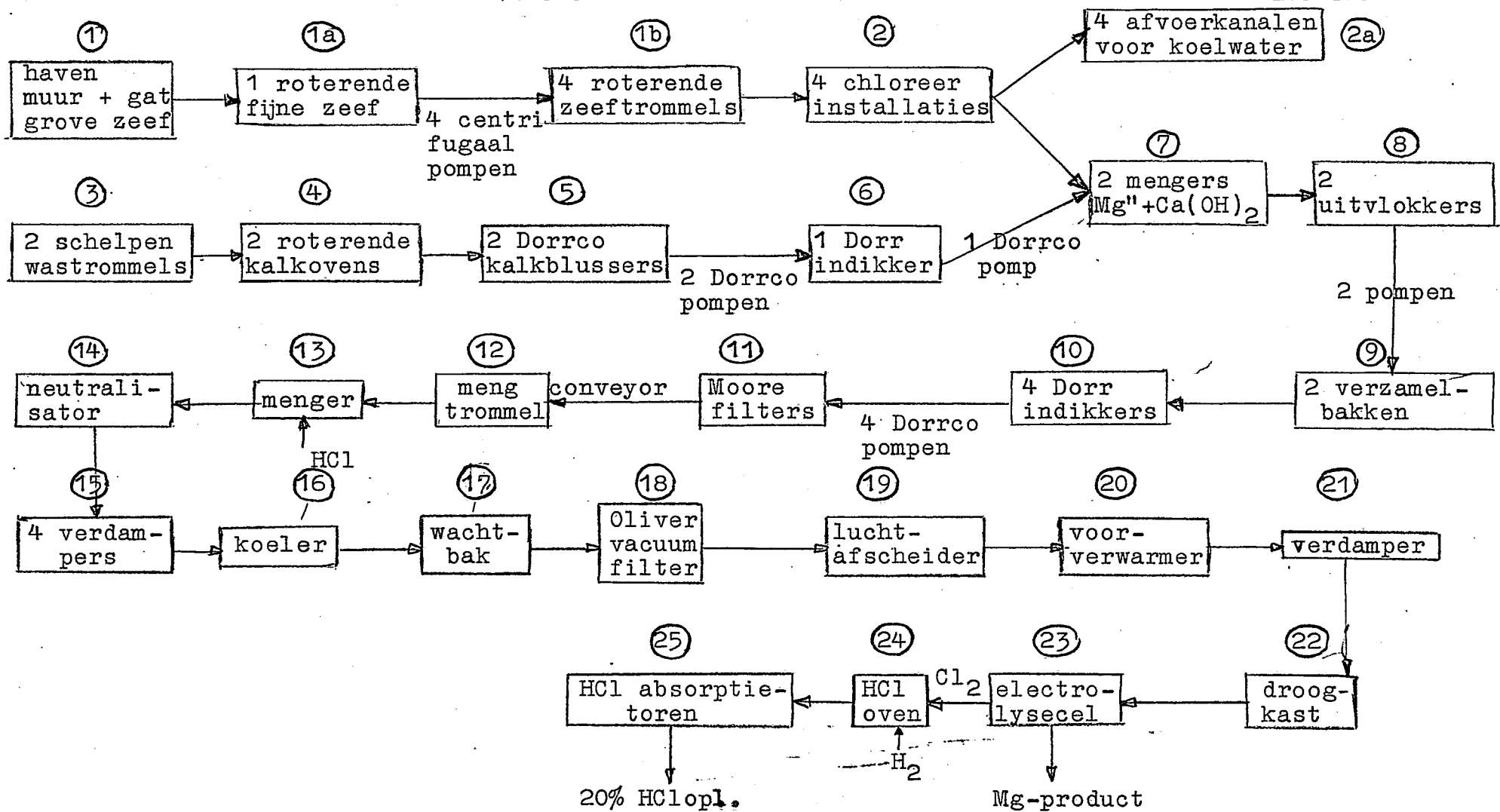
① = ② = ③	④ = ⑤	⑥	⑤a + ⑥a + ⑦a	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
2.800.000 kg H ₂ O 3.600 kg H ₂ O Ca ⁺⁺ , Na ⁺ etc.	18.000 kg CaCO ₃ = 20.000 kg schelpen	10.100 kg CaO	2.000 kg verontreiniging	13.600kg Ca(OH) ₂ 100.000kg H ₂ O s.g. = 95kg/m ³	63.000kg H ₂ O 100kg Ca(OH) ₂	40.600kg H ₂ O	13.500kg Ca(OH) ₂ 37.000kg H ₂ O s.g. = 240kg/m ³	2.837.000kg H ₂ O 8.700kg Mg(OH) ₂ 2.200kg Ca(OH) ₂
⑫ 64.000 kg H ₂ O 8.500 kg Mg(OH) ₂ 200 kg CaCl ₂ 500 kg NaCl s.g. = 145kg/m ³	⑬ 2.773.000 kg H ₂ O 2.200 kg Ca(OH) ₂ 200 kg Mg(OH) ₂	⑭ 24.800 kg H ₂ O 8.200 kg Mg(OH) ₂ 180 kg CaCl ₂ 470 kg NaCl	⑮ 40.200 kg H ₂ O 300 kg Mg(OH) ₂ 20 kg CaCl ₂ 30 kg NaCl	⑯ 61.600kg H ₂ O 8200kg Mg(OH) ₂ 3.700kg MgCl ₂ 180kg CaCl ₂ 470kg NaCl	⑰ 21.400kg H ₂ O 3.700kg MgCl ₂	⑱ = ⑳ 75.600kg H ₂ O 13.400kg MgCl ₂ 180kg CaCl ₂ 470kg NaCl	⑲a 51.150kg H ₂ O 250kg MgCl ₂ 10kg CaCl ₂ 20kg NaCl	
㉑ 360 kg MgSO ₄	㉒ 13.430 kg MgCl ₂ 24.450 kg H ₂ O 210 kg CaSO ₄ 450 kg NaCl	㉓ 24.150 kg H ₂ O 13.230 kg MgCl ₂ 30 kg CaSO ₄ 100 kg NaCl	㉔ 300 kg H ₂ O 200 kg MgCl ₂ 350 kg NaCl 180 kg CaSO ₄	㉕ 13.000kg H ₂ O 13000kg MgCl ₂ 100kg NaCl 30kg CaSO ₄	㉕a 11.150kg H ₂ O	㉖ 4.500kg H ₂ O 12900kg MgCl ₂ 30kg CaSO ₄ 100kg NaCl	㉗ 9.710kg Cl ₂	㉘ 3.270kg Mg
㉙ 1000 kg H ₂ 900 kg Cl ₂	㉚ 1000 kg H ₂ 10.600 kg Cl ₂	㉛ 10.400 kg HCl 800 kg H ₂ 400 kg Cl ₂	㉛a 50.800 kg H ₂ O	㉛b 10.400kg HCl 50.800kg H ₂ O	㉛c 800kg H ₂ 400kg Cl ₂	㉛d 200kg H ₂	㉛e 500kg Cl ₂	

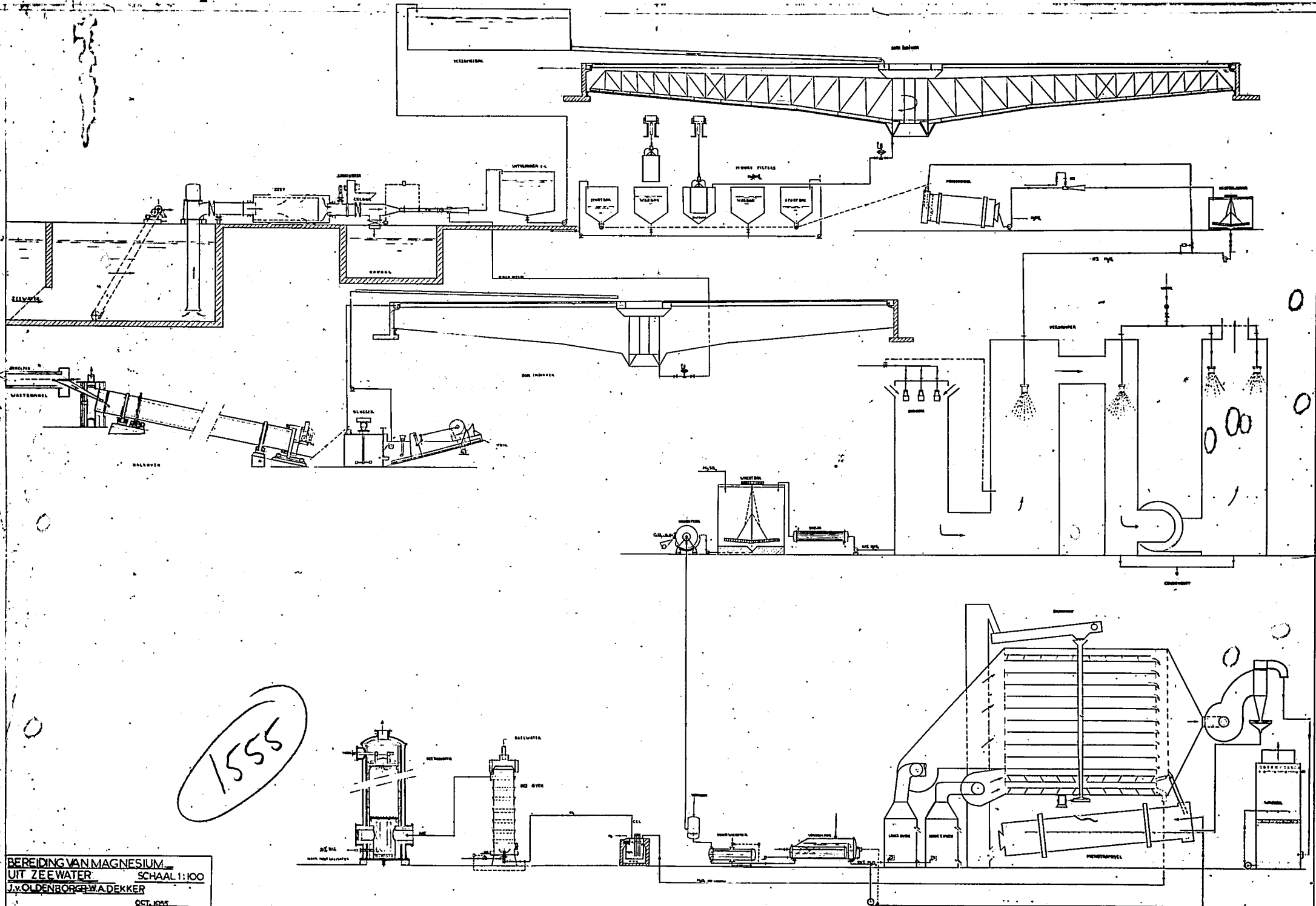


BEREIDING VAN MAGNESIUM
 UIT ZEE WATER
 SCHAAL 1:100
 J.V. OLDENBORGH & A. DEKKER
 OCT. 1915

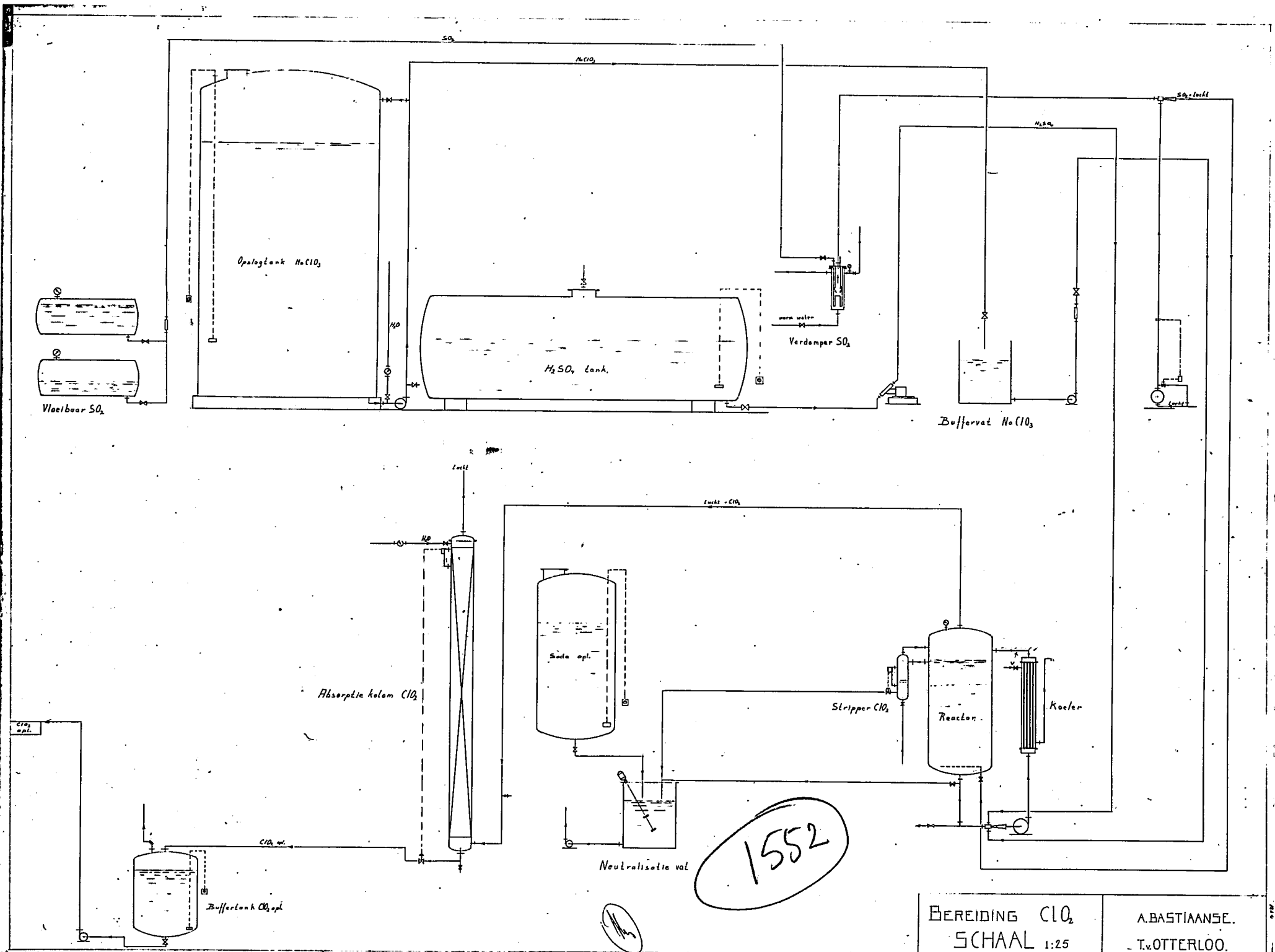
Flow sheet Mg-zeewater proces

Bijlage 1





1555
 BEREIDING VAN MAGNESIUM
 UIT ZEE WATER SCHAAL 1:100
 J.v. OLDENBORGH W.A. DEKKER
 OCT. 1925



1552

BEREIDING ClO₂
SCHAAL 1:25

A.BASTIAANSE.
T. OTTERLOO.