

SCHEMA VAN EEN FABRIEK VOOR DE BEREIDING VAN DICALCIUMPHOSPHAAT
MET BEHULP VAN ZOUTZUUR .

<u>INHOUD :</u>	<u>pagina</u>
Inleiding	 2
Verschillende mogelijkheden voor de bereiding van fosphaat-kunstmest uit ruw fosphaat met behulp van zoutzuur.....	4
Keuze van het proces.	 9
Het bijproduct calciumchloride.	11
Patenten , betrekking hebbend op het drogen van zoutzuur ...	12
Toelichting bij het ontwerp.	15
Berekening van een zoutzuurdestillatiekolom	21
Gegevens over het systeem water - zoutzuur	25
Literatuurlijst.	28

Inleiding.

Het eerste gedeelte van het fabrieksontwerp , betreffende de bereiding van fosphaatmeststof uit ruw fosphaat met behulp van zoutzuur , omvattende de ontsluiting van Sanfourché fosphaat , gevolgd door een fluorverwijdering , werd behandeld door Ir. A.P. van Amstel . We zullen dat gedeelte van het gehele schema aanduiden met schema A.

In schema A werd eveneens behandeld de absorptie van droog HCl in de ontsluitingsoplossing , als inleiding tot de verwerking der vloeistof op het eindproduct CaHPO_4 .

Het tweede gedeelte van het fabrieksontwerp zal omvatten :

- a. De bereiding van CaHPO_4 op zodanige wijze , dat de productie van CaCl_2 minimaal is .
- b. De bereiding van $\text{CaCl}_2 \cdot 0$ aq. of 6 aq.
- c. De verwerking van de overmaat zoutzuur tot de concentraties 20 % en 100 % , zoals deze gebruikt worden in schema A , op zodanige wijze , dat de hoeveelheid te verdampen water minimaal is .
- d. Een mogelijkheid , om bij speciale voorwaarden , de kostprijs van het hoofdproduct CaHPO_4 te kunnen verlagen .

Vergeleken met de fosphaatmeststofbereiding met behulp van salpeterzuur of zwavelzuur , waar het afgeleverde product nitraat of sulfaat mag bevatten , is het gebruik van zoutzuur nadelig in zoverre , dat men verplicht is , het afgeleverde product te bevrijden van CaCl_2 , dat een schadelijke ballast is in het afgeleverde product en bovendien zeer hygroscopisch . Het zoutzuur kan dus alleen dienen om het ruw fosphaat te ontsluiten ; het afgeleverde product moet practisch Cl' vrij zijn .

Nu zoekt men naar een zoutzuurontsluiting van ruw fosphaat , ten einde een toepassing te vinden voor de grote hoeveelheden zoutzuur , welke als bijproduct verkregen worden , b.v. in de electrolyse-bedrijven . F.K.Th. van Iterson (1) heeft de aandacht gevestigd op een mogelijke NaCl verwerking in Ned.-Indie. Met behulp van

waterkracht wordt electriciteit opgewekt , voldoende voor een NaCl electrolyse bedrijf , terwijl het NaCl in praktisch ongelimiteerde hoeveelheden beschikbaar is . Het verkregen NaOH zou gebruikt worden in te projecteren aluminium-fabrieken , werkend volgens het procedé van Bayer. De verder in de electrolysebedrijven verkregen hoeveelheden chloor en waterstof zouden dan de grondstof zoutzuur kunnen leveren voor fosphaatkunstmestfabrieken , welke hun product in de Indische archipel gemakkelijk zouden kunnen afleveren .

De problemen , welke zich voordoen bij de verwerking van ruw fosphaat met behulp van zoutzuur zijn vnl:

1. Men heeft met uiterst corrosieve vloeistoffen te doen , n.l. zoutzuur , fluorwaterstofzuur en phosphorzuur indien men de ontsloten massa gaat verwerken .
2. Neutraliseert men direct de ontsluitingsoplossing , dan is dat euvel verdwenen : men kan voor de verwerking apparatuur gebruiken uit normaal constructiestaal vervaardigd. Een ernstig nadeel van deze werkwijze is , dat men een hoog zoutzuurverbruik naast een hoog kalkverbruik heeft , terwijl een nutteloze productie van CaCl_2 aparte problemen schept .

Het heeft dus zin bij een grote vraag naar CaHPO_4 , die niet van tijdelijke aard is , te berekenen of een fabriek , werkend volgens de onder aan te geven methode , ondanks de zeer hoge aanschaffingskosten van zuurvaste materialen als Karbate etc. , op den duur niet economischer werkt , dan een fabriek , welks producten blijvend belast zijn met bovengenoemde bezwaren . Het is n.l mogelijk het zoutzuurverbruik en de CaCl_2 productie bij de verwerking van Sanfourché ruw fosphaat per eenheid afgeleverde CaHPO_4 te beperken met **59,5 %** t.o.v. de gewone kalkmethode , terwijl het kalkverbruik geheel weg kan vallen . Het valt echter buiten het kader van dit fabrieksontwerp een dergelijke berekening op te zetten , wij beperken ons tot het geven van een schema , waarbij gebruik gemaakt wordt van zuurvaste materialen (Tantalium uitgezonderd) alsof de hoge aanschaffingskosten geen bezwaar vormen voor de verwezen-

lijking ervan .

Verschillende mogelijkheden voor de bereiding van fosphaat-kunstmest uit ruw fosphaat met behulp van zoutzuur.

De maatregelen , welke men treft , om te voorkomen dat het afgeleverde product chloride bevat, vallen uiteen in 3 groepen .

a. Directe afscheiding van het fosphaat uit de ontsluitingsoplossing.

a₁. Uit zure tot zwak zure oplossing.

Het F.P. 710.132 van R. Flatt (1931) betreft een werkwijze , berustend op de onoplosbaarheid van $\text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{ aq.}$ in 23 - 30 % CaCl_2 , 18 - 24 % HCl . Het fijn gepoederde fosphaat lost op, terwijl het monocalciumfosphaat neerslaat . De ontsluiting zal dus veel tijd in beslag nemen , er blijft echter meer dan 2 % P_2O_5 in oplossing , welke niet op eenvoudige wijze gewonnen kan worden.

Een tweede methode , eveneens genoemd in dit patent , dat het zelfde nadeel bezit , berust op de betrekkelijke onoplosbaarheid van $\text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ aq.}$ in 24 % HCl . Het dubbelzout wordt afgefiltreerd , met weinig water ontleed tot $\text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Een derde methode in dit patent maakt gebruik van een neutralisatie met CaHPO_4 , terwijl $\text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ontstaat:
1000 g. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (bevattend 330 g P_2O_5) wordt met 2800 g. 21 % HCl ontsloten , het neerslag wordt afgefiltreerd . Nu voegt men toe 400 g. CaHPO_4 en verkrijgt 1000 g. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{ aq.}$ (40 % P_2O_5) of 110 g. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en verkrijgt 500 g. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{ aq.}$, het filtraat bevat evenwel nog 3,2 % P_2O_5 . Geen dezer methoden geeft een efficiënte verwerking van het ruwphosphaat , door de fosphaatverliezen, alhoewel een verbetering van de werkwijze misschien tot een beter resultaat kan voeren .

a₂. Uit alcalische oplossing. (Als $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{ aq.}$)

Vele patenten vormen de mogelijke variaties van dit principe . Een recent overzicht van verschillende van deze methoden gaf

B. Waeser (2) in 1940 .

Enkele werkwijzen :

Het E.P. 413.346 van J.W. Crabtree. Na de ontsluiting met HCl

volgt neutralisatie met Ca(OH)_2 , waardoor $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{ aq.}$ neerslaat, dat bij 60°C gedroogd wordt.

Het F.P. 693.736 (1929) van Et. Tongard de Boismilon .
De ontsluitingsvloeistof is 5 - 7 % HCL , waarvan 20 % overmaat .
Men verwarmt om FePO_4 en AlPO_4 opgelost te houden en neutraliseert met Ca(OH)_2 etc.

Het D.R.P. 677.208 (1939) van de Bayerische Stickstoffwerke AE ,
gekenmerkt door de neutralisatie met NH_3 (eventueel Ca(OH)_2) bij
 $20 - 30^\circ\text{C}$ op broomcresolgroen $\text{p}_\text{H} = 4,7$. Nu slaat CaHPO_4 neer in
de vrijwel neutrale vloeistof , waarvan de eind- p_H bij 5 komt te
liggen . Het neerslag blijft enige tijd in contact met de moederloog
om de precipitatie zo volledig mogelijk te doen zijn , dan filtreert
men af . Evenals bij de andere methoden in deze groep heeft men
het nadeel van de zuurneutralisatie enerzijds , terwijl anderzijds
phosfaatverliezen optreden in het filtraat ^{by éénmaal precipiteren} , evenals bij de onder
a₁ genoemde methoden . Het verkregen product is evenwel zuiverder
dan de reeds genoemde neutralisatiemethoden opleveren .

Een patent , dat onder de gegeven omstandigheden aandacht verdient
is het U.S.P. 1.788.952 van A. Holz (1931) : bij de aanwezig-
heid van voldoende SO_2 en waterkracht . Men electrolyseert NaCl
en verkrijgt NaOH , Cl_2 en H_2 . Men leidt $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2$ in water , er
ontstaat HCl en H_2SO_4 . Hiermede ontsluit men ruw fosfaat , het
bijproduct is CaSO_4 . Na een eventuele filtratie neutraliseert men
de vloeistof met NaOH , waardoor CaHPO_4 ontstaat . Het filtraat
bevat alleen NaCl , dat weer gebruikt wordt . Het laatste deel van
dit patent is weinig aantrekkelijk . Een eenvoudige verdamping van
het $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$, HCl , H_2O mengsel , na de filtratie (CaSO_4) ,
zou aanbeveling verdienen, het residu zou dan volgens de nog te
beschrijven methode van E.J. Fox en K.G. Clark direct op CaHPO_4
verwerkt kunnen worden , terwijl dan meer NaOH beschikbaar zou
blijven voor andere industrieën . Het voordeel van deze methode
ligt in de H_2 productie , welke niet verloren gaat bij de HCl be-
reiding . De toepassingsmogelijkheid hangt echter geheel af van
de aanwezigheid van SO_2 of S .

b. Voorafgaande calciumverwijdering uit de ontsluitingsoplossing.

b₁. Met behulp van methanol of isobutanol.

Het D.R.P. 621.713 (1936) van K.O. Schmitt en H. Acker.

In de ontsluitingsvloeistof bevinden zich bovengenoemde alcoholen , welke zich aan het CaCl_2 binden in de koude , terwijl een overmaat HCl de rest van het CaCl_2 neerslaat . Filtratie en regeneratie der alcoholen door destillatie . Men kan op deze wijze zelfs H_3PO_4 bereiden .

b₂. Door uitvriezen bij lagere temperatuur in aanwezigheid van 18 % HCl .

Het D.R.P. 561.079 (1931) I.G. Farben Ind. geeft de twee voorwaarden aan , waarbij $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq.}$ neerslaat , nl. lage temperatuur en hoge HCl concentratie . Dit vormt een tegenstelling tot de verwijdering van $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bij de ontsluiting met HNO_3 , waar één der beide voorwaarden voldoende is .

Het patent geeft aan , dat van de in de uitgangsvloeistof aanwezige $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq.}$ naast 10 % H_3PO_4 en 18 % HCl de volgende hoeveelheden uitkristalliseren :

bij 0° C. 50 % van het oorspronkelijke gehalte als $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq.}$

- 10°	80 %	"	"
- 20°	88 %	"	"
- 30°	92 %	"	"

Verhoogt men de beginconcentratie van het CaCl_2 door in te dampen , dan wordt de kans groot , dat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ gaat neerslaan.

De afgescheiden kristal massa wordt uitgewassen met weinig koude geconcentreerde HCl . Een uitvoeringsvorm bij - 25° C. wordt gegeven , welke voor ons doel ongeschikt is , daar wij minder Ca^{++} wens te verwijderen dan ca 90 % .

Dit patent werd gebruikt bij het te volgen proces .

c. Toevoeging van de evenredige hoeveelheid H_3PO_4 .

E.J. Fox en K.G. Clark hebben in twee artikelen (3,4) een beschrijving gegeven van de bereiding van $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ aq.}$ en CaHPO_4 . Het $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ aq.}$ kan men zich denken te ontstaan uit :



Deze stof vormt zich nl. bij het indampen van aequimoleculaire

hoeveelheden CaCl_2 en H_3PO_4 in water .

Chloorhoudende kalkphosphaten waren reeds beschreven door E. Erlenmeyer (5) ; hij dampte de zoutzure oplossing van tricalciumphosphaat droog en analyseerde de indamprest .

Evenals R. Flatt (F.P. 646.747) vond ook Turrentine (U.S.P. 2.134.013) chloorhoudende producten , welke zij beschreven als dubbelzouten waarvan de componenten $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaCl_2 en H_2O waren .

Fox en Clark beschreven nu bovenstaand product , dat uit 1 mol CaCl_2 en 1 mol H_3PO_4 gevormd wordt . Zij trachtten uiteraard het ontsluitingsmengsel , dat immers de primair gevormde producten CaCl_2 en H_3PO_4 bevat , in te dampen en te filtreren om op deze wijze alle fosphaat als monochloorcalciumphosphaat in handen te krijgen , dat zij oorspronkelijk voorstelden als meststof (3) . Dit lukte evenwel niet om twee redenen :

1. Om het fosphaat zo volledig mogelijk neer te slaan moet men ver indampen tot zeer hoge concentratie van de moederloog ; er ontstaan dan fijne neerslagen , welke moeilijk filtrabel zijn .
2. Het uitwassen van dit neerslag ter verwijdering van de overmaat CaCl_2 was onmogelijk door de grote oplosbaarheid van het product , dat tevens een hydrolyse onderging tot $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

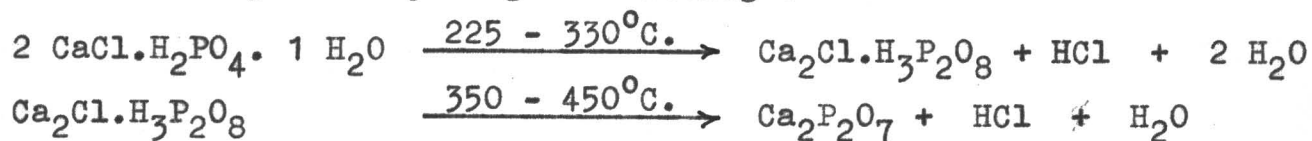
Op technische schaal was aldus de afscheiding van het fosphaat onmogelijk door de aanwezigheid van de overmaat CaCl_2 in de fosphaathoudende moederloog . Het uitwassen is noodzakelijk voor de latere conversie van $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ aq.}$ tot CaHPO_4 , daar de aanwezigheid van vrij CaCl_2 bij deze conversie producten als $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$ zou doen ontstaan . Een eenvoudige kringloop was dus onmogelijk . Nu gingen Fox en Clark over tot het aanvullen van het fosphaatgehalte tot aequimoleculaire hoeveelheden fosphaat en calciumchloride in de moederloog , door H_3PO_4 toe te voegen . Nu kon men geheel indampen , het ontstane product was voldoende zuiver voor de verdere verwerking .

Tegen deze toevoeging van H_3PO_4 zijn bezwaren van economische aard in te brengen : het toegevoegde fosphaat wordt weliswaar verkocht in het eindproduct , de bereiding van H_3PO_4 vergt veel energie.

Dit nadeel wordt evenwel niet genoemd door de beide auteurs , welke zich bepaald hebben tot het opsommen van de voordelen als: het ontbreken der CaCl_2 productie , het sterk verminderde HCl verbruik , dat bij een gekoppelde verwerking tot CaHPO_4 tot vrijwel nihil wordt teruggebracht , indien men een gesloten kringloop in het proces opneemt .

De fosforzuurbereidingsmethoden welke bijproducten als CaCl_2 of CaSO_4 geven , kan men , om bovengenoemde voordelen te handhaven , niet toepassen . Bereidt men echter fosforzuur met de elektrische oven, zoals beschreven o.m. door Carothers (6) , Easterwood (8) , waarbij het bijproduct CaSiO_3 als wegverharding zijn nut heeft , dan is men eerder geneigd de verkregen P_2O_5 damp te gebruiken om $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ te bereiden volgens de methode , beschreven door Copson , Pole en Baskervill (7) : $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3 + 3 \text{P}_2\text{O}_5 + \text{HPO}_3 \longrightarrow 5 \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{HF}$. De toevoeging van extra H_3PO_4 om overtollig CaCl_2 te binden in de ontsluitingsvloeistof , zullen wij vervangen door een verwijdering van het calciumchloride bij $\pm 0^\circ \text{C}$.

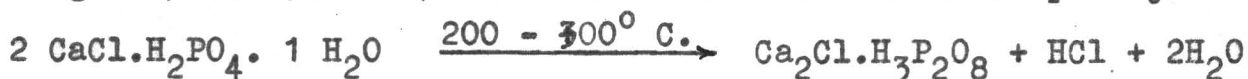
In een tweede artikel (4) delen Fox en Clark bijzonderheden mede aangaande de conversie van $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ aq.}$ tot CaHPO_4 . Uit hun onderzoekingen bleek , dat deze conversie alleen verloopt in de aanwezigheid van stoom bij $225^\circ - 300^\circ \text{C}$. Uit differentiaal temperatuuranalysen met behulp van een Ni-blok , waarin tevens een inert materiaal werd opgewarmd , bleek , dat zich de volgende reacties afspelen bij droge verhitting :



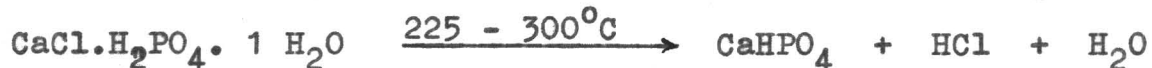
Het intermediaire product gevormd bij 300°C ., het $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{HCl}$, geeft evenwel geen CaHPO_4 bij verhitting .

Omtrent de reactiesnelheid deelt Fox in het USP 2.287.758 mede , dat bij 300°C in 30 min. 90 % conversie plaats heeft . Hij noemt evenwel niet de daarbij behorende hoeveelheid verwerkt materiaal .

De HCl concentratie in de gasphase mag niet meer bedragen dan 50 gew. % of 30 mol % . daar anders de reactie stopt bij :



De goede omzetting levert theoretisch 50 mol % HCl volgens :



Men voert dus zoveel stoom in alleen al om deze reden , dat de eindconcentratie HCl beneden de 50 gew. % ligt in de gasphase .

Voor twee conversies A en B geeft Fox de volgende cijfers :

A had plaats bij 250° C. , stoom gedurende 75 minuten ;

B had plaats bij 200° C. , stoom gedurende 120 minuten .

Charge :			Product :	
$\text{CaCl} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$			CaHPO_4	
	A	B	A	B
gewicht:	50 g p.a.	50 g ruw	35.7 g p.a.	37.5 g ruw
P_2O_5 %	37.25	34.89	51.78	46.11
nuttig %	37.25	34.38	51.78	44.86
CaO %	29.31	27.22	41.37	36.60
Cl %	18.41	15.03	0.11	0.23
F %	1	1.89	-	2.03
SiO_2 %	-	5.33	-	7.72

Onder deze omstandigheden treedt geen ontleding op van het CaHPO_4 . Er moet gezorgd worden voor een vrije stooppassage tussen de deeltjes , welke tijdens de conversie niet van vorm veranderen , maar een grove korrelstructuur behouden , practisch weinig stof bevatten . Fox voerde deze conversies uit in batch , met een draaioven van normaal constructiestaal , met een voering van zuurvaste steen .

Keuze van het proces. Uit de ontsluitingsvloeistof werd de overmaat CaCl_2 verwijderd volgens het D.R.P- 561.079 (1931) I.G. Vervolgens werd gedeeltelijk het schema van Fox en Clark gevolgd voor de bereiding van het $\text{CaCl} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$, dat volgens het U.S.P. 2.287.758 werd omgezet in CaHPO_4 .

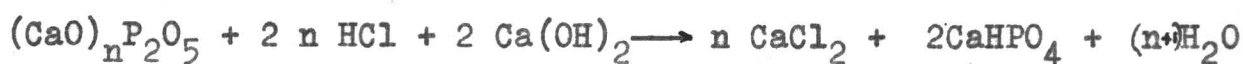
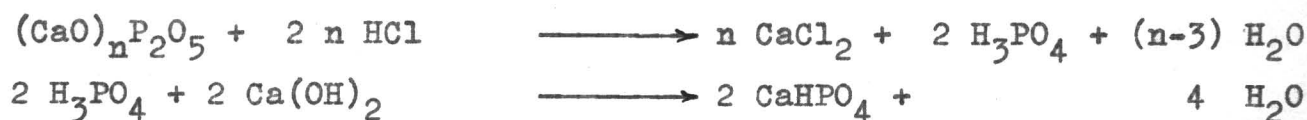
Het CaCl_2 . 6 aq. werd bevrijd van fosfaat en zoutzuur, vervolgens ter verkrijging van CaCl_2 .2 aq . of CaCl_2 .0 aq. in een verdamper geconcentreerd tot de gewenste qualiteit .

De grondstof zoutzuur werd gedacht beschikbaar te zijn als 100 % zoutzuurgas , ingevoerd als suppletie in de absorptieinstallatie van schema A , terwijl in schema B dit als 32.60 % zoutzuur teruggewonnen wordt. Dit werd nu gescheiden met behulp van een continue destillatie in twee fracties n.l. de juiste hoeveelheid ontsluitingszuur van 20,3 % HCl en een hoeveelheid gasvormig HCl van 55,5 % , dat verder geheel gedroogd werd met behulp van CaCl_2 . De voordelen welke deze werkwijze biedt zullen uiteengezet worden bij de toelichting van het ontwerp (pag. 18)

De algemene voordelen welke nu blijven bestaan t.o.v. het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ proces , terwijl hetzelfde product n.l. CaHPO_4 wordt afgeleverd zijn:

- Geen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verbruik en daarmee evenredige CaCl_2 vorming bij de neutralisatie van de in de ontsluitingsvloeistof aanwezige overmaat HCl.
- De CaCl_2 productie per mol CaHPO_4 wordt sterk teruggebracht , geen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verbruik voor de vorming ervan , terwijl het HCl verbruik evenredig met de hoeveelheid CaCl_2 gevormd , sterk is gereduceerd t.o.v. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ methode :

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ methode :



Deze methode (uitvriezen $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{aq.}$ gevolgd door Fox-Clark):

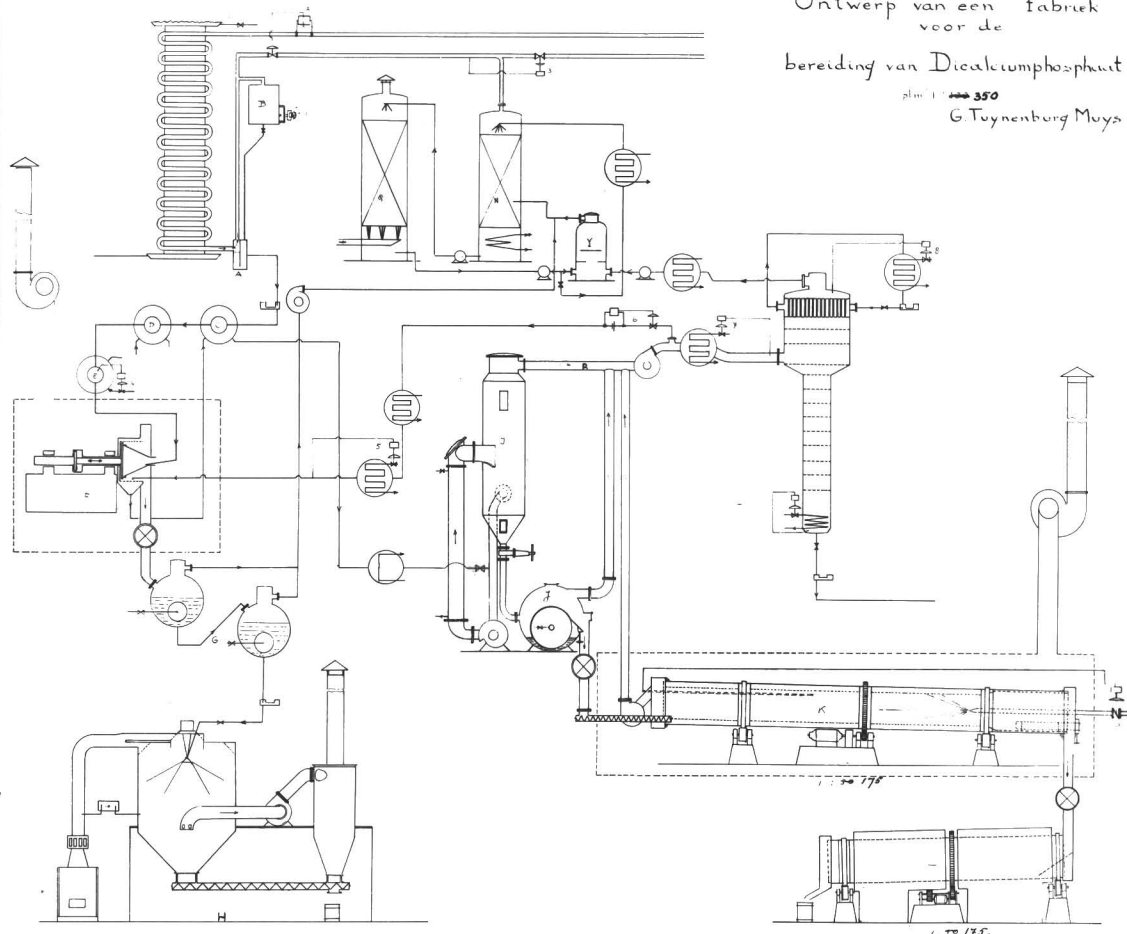


Ongeacht de onder a. genoemde hoeveelheid gevormde CaCl_2 bedraagt dus deze productie per mol CaHPO_4 , als n de verhouding aangeeft van het

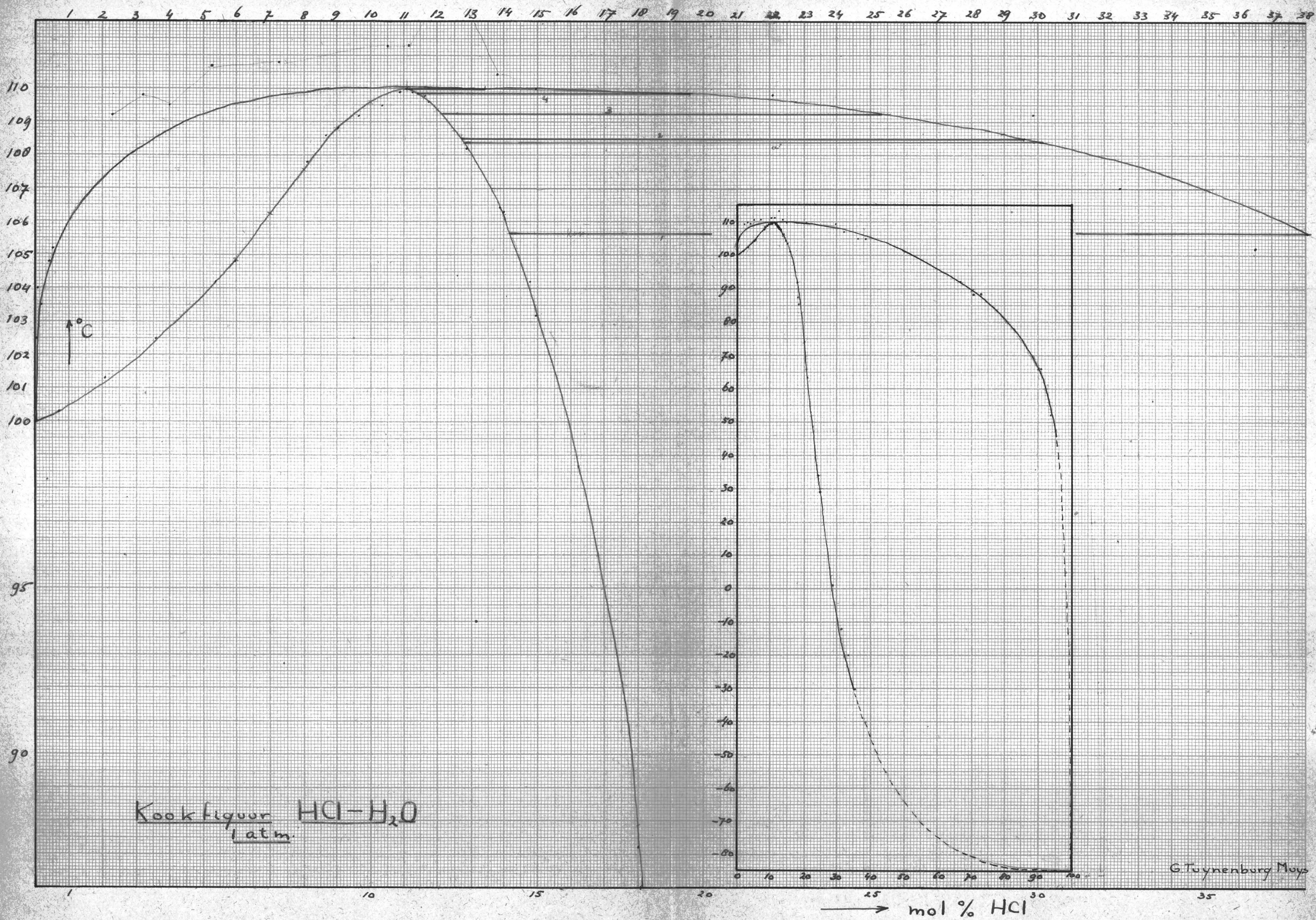
CaO tot het P_2O_5 in ruw fosfaat :

n = 3	Deze methode:	{	0,5 mol CaCl_2	1 mol HCl	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ methode	{	1,5 mol CaCl_2	3 mol HCl
n = 4			1	2			2	4
n = 5			1,5	3			2,5	5
n = 6			2	4			3	6

Ontwerp van een fabriek
voor de
bereiding van Dicalciumphosphaat
plm 1 ~~350~~ 350
G. Tuynenburg Muys



Bijlage 1



Bijlage 2.

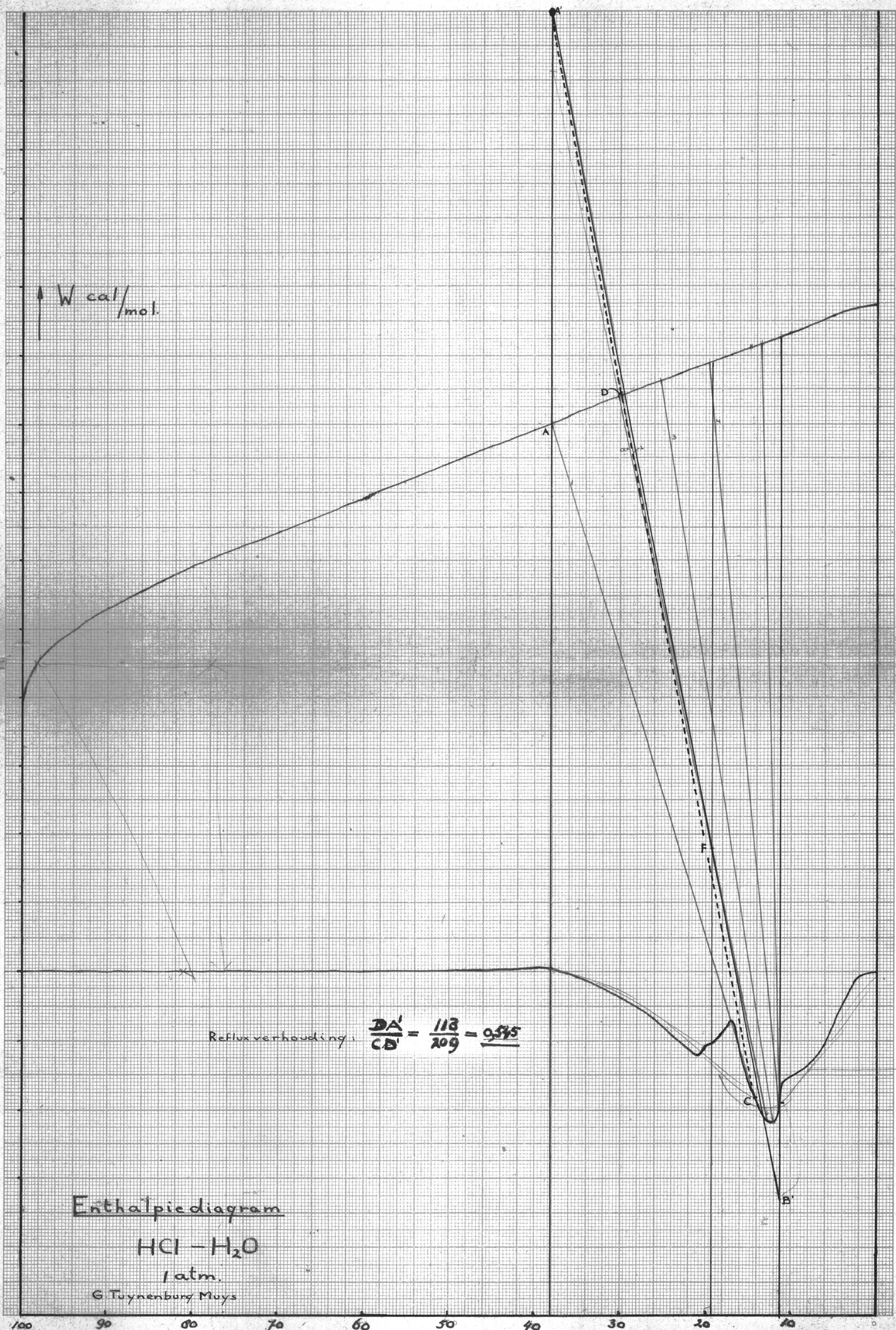
17000
16000
15000
14000
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0

↑ W cal/mol.

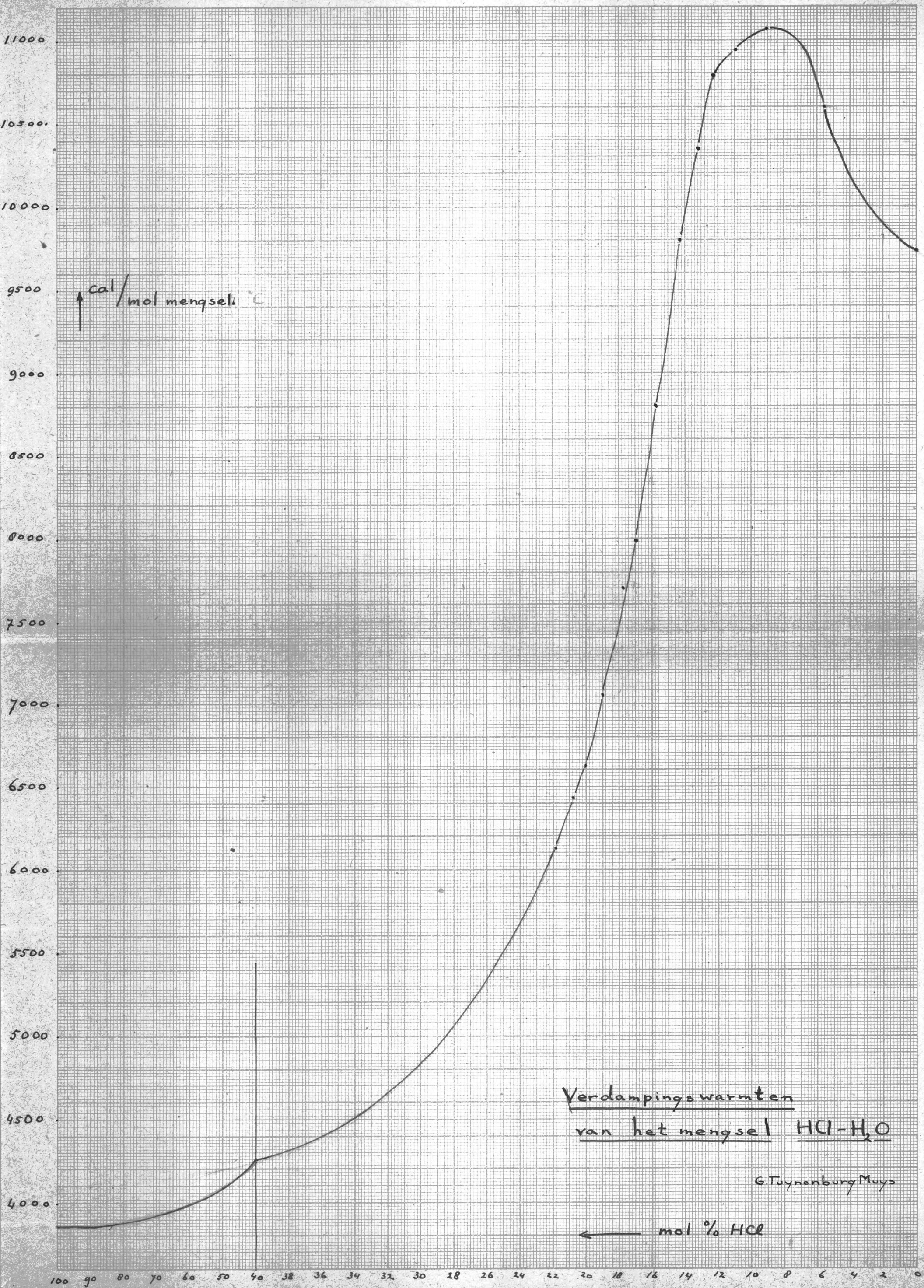
Reflux verhouding: $\frac{DA'}{CB'} = \frac{113}{209} = \underline{0.545}$

Enthalpiediagram
HCl-H₂O
1 atm.
G. Tuynenburg Muys

← mol % HCl.



Bijlage 3.



Voor een hoogwaardig ruwphosphaat is de bereiding van CaHPO_4 via het $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ belangrijker dan voor een arm ruwphosphaat .

Voor het Sanfourché ruwphosphaat , waarvan de analyse 39,44 % P_2O_5 en 52,39 % CaO bedraagt , is $n = 3,36$, dus wordt per mol CaHPO_4 volgens de hier gevolgde methode 0,68 mol CaCl_2 geproduceerd ; volgens de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ methode : 1,68 mol CaCl_2 .

Dit betekent een vermindering in de productie resp. consumptie van CaCl_2 en HCl van 59,5 % , hetgeen in de praktijk nog verhoogd moet worden , wegens de steeds aanwezige overmaat HCl in de ontsluitingsvloeistof en -oplossing .

Het bijproduct Calciumchloride.

Indien mogelijk zal eveneens CaCl_2 afgeleverd worden . Teneinde een indruk te krijgen van de mogelijke toepassingen van CaCl_2 wordt het volgende overzicht gegeven (9) .

Van de wereldproductie aan calciumchloride , hoofdzakelijk afkomstig van het Solvay proces , wordt :

39 % gebruikt om stofvorming op droge wegen tegen te gaan , daartoe wordt een verdunde CaCl_2 oplossing versproeid .

15 % gebruikt om kolenstof neergeslagen te houden .

12 % gebruikt als pekkel , om ijsvorming op de wegen tegen te gaan.

6 % als koelvloeistof in zuivelbedrijven etc . Het stolpunt van een 30 % CaCl_2 oplossing bedraagt - 55° C.

Voor al deze doeleinden is de meest economische afleveringsvorm, waarbij gedacht wordt aan de indampingskosten t.o.v. de transportkosten : $\pm 2,5$ aq .

28 % wordt gebruikt als antifreeze , droogmiddel etc .

Hieruit besluiten wij tot het aanschaffen van een installatie , waarmede zowel CaCl_2 0 aq. als 2 aq. gemaakt kan worden.

Een methode om uit CaCl_2 op economische wijze capriet te maken dat een ruime toepassing vindt in de tropen als desinfectans , is niet bekend .

Patenten betrekking hebbend op het drogen van zoutzuur.

Op pag. 10 werd reeds de zoutzuurkringloop in het kort aangeduid. Uit de totale materiaalbalans op pag. 20 blijkt , dat per 24 h. 173,4 ton 55,5 % HCl gedroogd moet worden tot 90,7 ton 100 % HCl , dat , gesuppleerd met 29,3 ton 100 % HCl aan de absorptietoren van schema A wordt toegevoerd .

Uiteraard gebruiken we als droogmiddel calciumchloride , dat, boven zwavelzuur, het voordeel heeft , niet vluchtig te zijn bij 100 - 200° C. Bij al de patenten , betrekking hebbend op het drogen van HCl , valt het proces uiteen in twee gedeelten n.l.

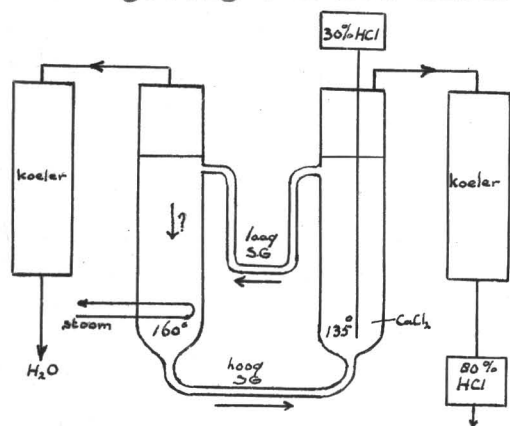
- a. Het gedeelte , waarbij lagere temperatuur water onttrokken wordt met behulp van een geconcentreerde CaCl_2 oplossing.
- b. Het gedeelte , waar de verdunde CaCl_2 oplossing bij hogere temp. geconcentreerd wordt .

In de patenten D.R.P. 558.553 en 689.089 wordt voor de eerste phase temperaturen genoemd , variërend tussen 130° - 135° C. , voor het tweede gedeelte 150° - 165° C. , terwijl de concentraties van het CaCl_2 resp. 75 % en 60 % bedragen .

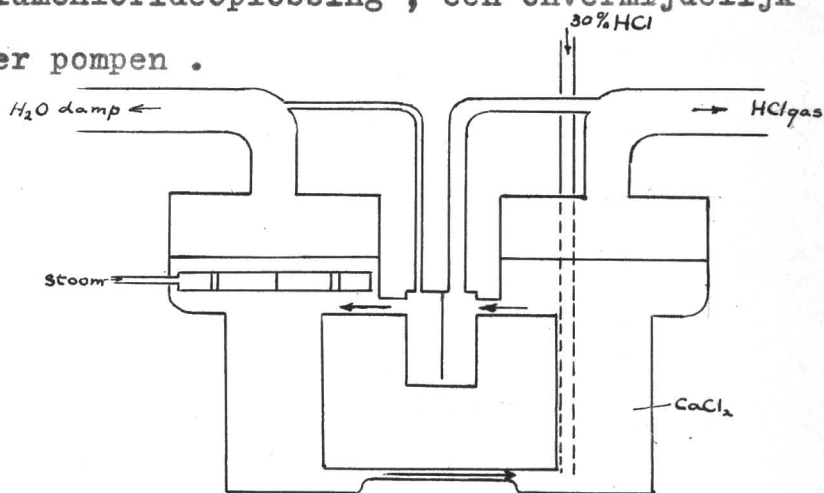
E. Solvay gaf in 1880 in het E.P. 837 een droogmethode aan , waarbij gebruik gemaakt wordt van geconc. CaCl_2 ; in het D.P. 54730 (1891) ook een apparatuurschets om het gehele proces continu te doen plaats vinden , voor ons doel minder geschikt , daar grote HCl verliezen bij de CaCl_2 regeneratie onvermijdelijk zijn bij deze werkwijze . De Holzhydrolyse A.G. heeft een aantal patenten op dit gebied aangevraagd , waarvan het D.P. 558.553 een discontinue werkwijze betreft , waar het gehele proces in een zuurvaste retort wordt uitgevoerd ; in dit patent worden evenwel temperaturen en concentraties vermeld , welke in latere patenten geheel ontbreken ; deze gegevens werden hierboven reeds vermeld .

De patenten D.P. 601.700 , 603.302 , 689.599 , eveneens van de Holzhydrolyse A.G. betreffen continue werkwijzen , waarbij men gebruik wil maken van het verschil in S.G. van geconcentreerd en verdund CaCl_2 om het vloeistoftransport van en naar de vaten waar de droging resp. verdamping plaats heeft , mogelijk te maken,

om op deze wijze niet te behoeven over te gaan tot het gebruik van pompen , vervaardigd uit zuurvast materiaal. Nu werken de bij de verhitting ontstane convectionstromen in de CaCl_2 concentratiekolom juist de gewenste vloeistofstroom , gebaseerd op het S.G. verschil, tegen , waartoe de patenten 603.302 en 689.599 met veranderingen aan de afmetingen der kolommen nog aan het hoofdpatent werden toegevoegd . Opmerkelijk is daarbij , dat men in het D.P. 689.599 tantalium voorschrijft als constructiemateriaal van een stervormig verhittingselement in de CaCl_2 concentratiekolom . Het hoofdbezwaar tegen een toepassing van dit principe is gelegen in de omstandigheid dat niet voldaan is aan het tegenstroomprincipe , volgens hetwelk de droogste HCl gassen in contact gebracht moeten worden met de meest geconcentreerde calciumchlorideoplossing , een onvermijdelijk gevolg van het ontbreken der pompen .



D.P. 601.700



D.P. 689.599

Het D.P. 689.089 van H. Specht eveneens Holzhydrolyse A.G. scheidt het proces in drie delen n.l. 1. Het samenbrengen van CaCl_2 en de

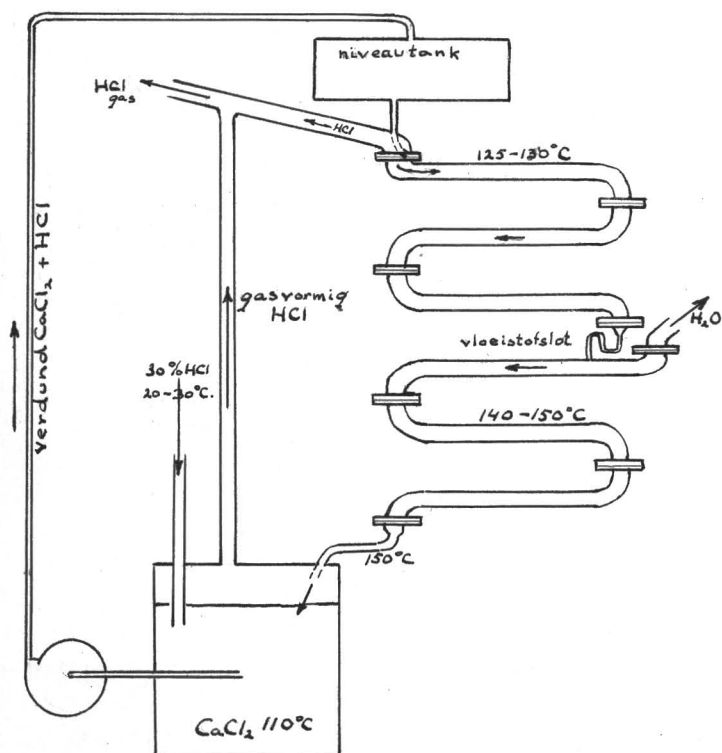
te concentreren zoutzuuroplossing, waarbij zich HCl gas vormt .

2. De verdamping van HCl uit de verdunde CaCl_2 oplossing.

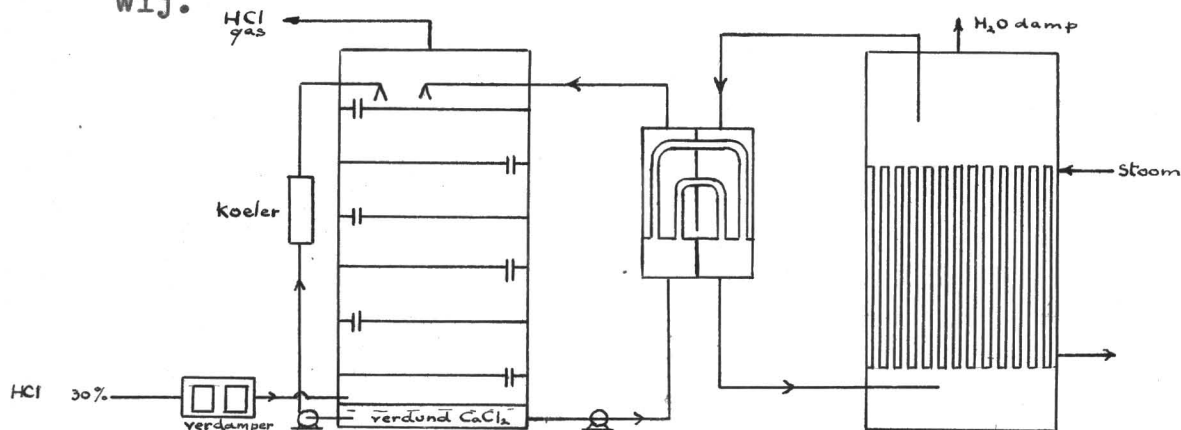
3. de concentratie van calciumchloride.

Het is een continu proces , echter geen tegenstroom , geen droog HCl.

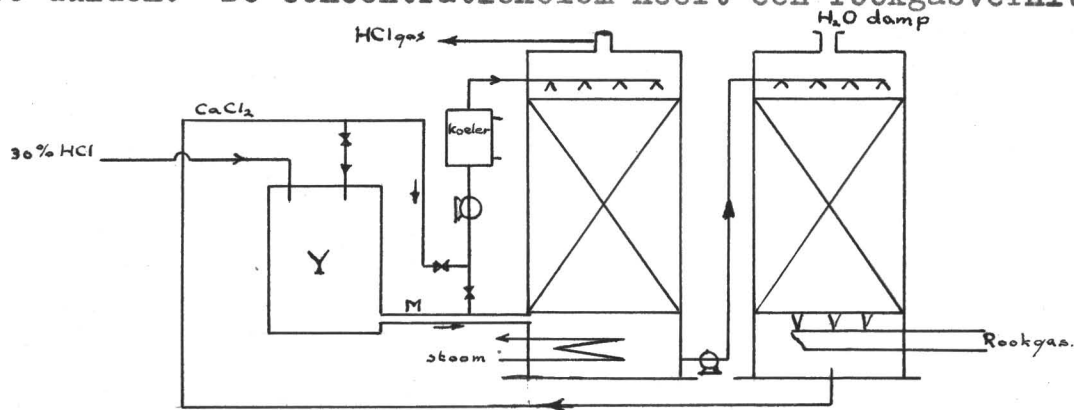
De verhittingsbuizen zijn van kwarts , de refluxlijn en voorraadtank van geëboniseerd staal .



In het D.P. 722.460 van J.Pintsch worden twee uitvoeringen beschreven, berustend op het tegenstroomprincipe, tevens zijn er koelers aangebracht om het geconcentreerde CaCl_2 op de vereiste lagere temperatuur te brengen, welke niet genoemd wordt. De eerste uitvoeringsvorm berust geheel op tegenstroom, terwijl een warmte wisselaar is aangebracht tussen de beide kolommen, welke gevuld zijn met een zuurvaste vulling (steen). Een bezwaar tegen deze uitvoeringsvorm is de warmtewisselaar, waar zich ongetwijfeld HCl gas zal ontwikkelen, waardoor de warmtedoorgang verslechtert, verder zullen HCl verliezen optreden in de concentratieinrichting, waar de indirecte verhitting met stoompijpen vrij overbodig is; een rookgasverhitting prefereren wij.



De tweede uitvoeringsvorm is veel eenvoudiger. In het reactievat Y worden HCl en CaCl_2 op de aangegeven wijze, in de goede verhoudingen te samen gebracht; 90 % van het zoutzuurgas ontwikkelt zich hier. Het gas wordt via de buis M naar de zoutzuurdroogkolom geperst. Een gedeelte van het geconcentreerde CaCl_2 wordt via een koeler boven in de kolom gepompt. Onder in de kolom is een stoomverhitting aangebracht om residuaal HCl uit te drijven. De verbinding tussen M en de pomp dient om een mogelijke reflux aan te duiden. De concentratiekolom heeft een rookgasverhitting.



Dit patent werd toegepast in het schema ; er werden evenwel enige veranderingen aangebracht welke ons noodzakelijk leken .

Pintsch geeft in de beschrijving aan , dat CaCl_2 en het $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ mengsel boven in het reactievat Y gevoerd wordt , het HCl gas en $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ mengsel wordt onderuit geperst . In het schema werd deze situatie juist omgedraaid ; de invoer in de droogkolom werd hoger aangebracht en de pomp verplaatst , welke in de aangegeven stand geen CaCl_2 in het reactievat brengt ; terwijl de reflux weg-gelaten werd .

Toelichting bij het ontwerp.

De absorptietoren , waarvan de afmetingen aangegeven werden door Ir. A.P. van Amstel, werd voorzien van een inlaatsluis voor de in- en afvoer van gasvormig HCl resp. ontsluitingsvloeistof . In een bak van zuurvast materiaal werd een scheidingswand aangebracht ; de afvoer van deze bak ligt lager dan de toevoer naar de absorptietoren , zodat deze steeds (normaal) vrij blijft . De proportie ontsluitingsvloeistof : 100 % HCl gas wordt geregeld met behulp van de stroommeter 2 welke de regelbare afsluiter in de gasleiding bedient . De drukmeter 3 regelt de suppletie van 100 % HCl gas . Op deze wijze is een terugslaan van de ontsluitingsvloeistof in de drooginstallatie N vrijwel onmogelijk , toch werd een stijgbuis van ± 8 m. hoog aangebracht om bij uitvallen der suppletie e.d. geen risico te lopen . Via een regelbare Duplex pomp wordt de vloeistof daarna in de dubbelpijp koelers , voorzien van roterende schrapers , gebracht . Hier kristalliseert $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq.}$ uit in de gewenste hoeveelheid . In de verbindingsbuizen kan zich een verstopping voordoen . Naast een inrichting , welke de pomp uitschakelt moest ook gedacht worden aan een alarminstallatie en een reserve-tank . Hiertoe werd de tank B geprojecteerd , met een alarminstallatie/, welke reeds bij een zeer laag niveau in de tank alarmeert. C , D , en E kunnen dan opgewarmd worden tot 20°C. , de vloeistof geretourneerd . (Retourleiding niet getekend)

De koelinstallatie De koeler C. is een warmtewisselaar , waar

de koude vloeistof uit de centrifuges als koelmiddel dient. D brengt de vloeistof op 0°C met behulp van koude pekkel (CaCl_2), In E wordt de kristallisatie volledig, terwijl de temperatuur op -1°C wordt afgeregeld met behulp van 4.

De centrifuges, van het verticale, continue, druktype, zoals de Fa Escher Wyss ze construeert, zijn opgesteld in gasdichte ruimten. Zoals uit de materiaalbalans blijkt moet ca. 40 % van het CaCl_2 verwijderd worden. Nu verwijderen de centrifuges op deze wijze ca. 50 %; het teveel verwijderde wordt gedacht later weer op te lossen bij het uitwassen van de $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq.}$ kristallen. Deze cijfers dienen ter illustratie, zullen door de lopende fabriekscontrole moeten worden gecorrigeerd. Het uitwassen heeft plaats met 32,6 % HCl van -10°C ; deze hoeveelheid moet eveneens experimenteel gevonden worden, we schatten deze hoeveelheid op 25 % van het gewicht aan kristallen per tijdseenheid afgescheiden. De wasvloeistof wordt onttrokken even voor de getekende koeler naar de destillatiekolom, waar een gasstroommeter 6 een afsluiter regelt. Het gas wordt geheel gecondenseerd, dan gekoeld tot -10°C bij 5.

De lage temperatuur van de wasvloeistof dient vooral om de HCl dampspanning in de centrifuges laag te houden, welke volgens de schetsen van Escher Wyss niet geheel afgesloten zijn. De afzuiginstallatie voert het zoutzuurgas hoog in de atmosfeer af of brengt het via een ondiepe absorptievloeistoflaag als zeer verdunde oplossing in snel stromend water, dat geacht kan worden kleihoudend te zijn.

In de centrifuges wordt de kristal massa door de heen en weer gaande cirkelvormige plaat naar buiten geschoven, waarbij de inloopconus dezelfde beweging uitvoert. De kristal massa valt op de roterende sluis, welke gasdicht afsluit, en vandaar in de ketels G.

Tot centrifuges werd besloten, omdat vacuumfilters, eveneens continu, onmogelijk zijn door de aanwezigheid van het zeer vluchtige HCl , terwijl drukfilters, eveneens continu een gasabsorptieinrichting noodzakelijk maken.

De stoomketels G, dienen om de $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq.}$ kristallen te smelten en om continu het meegevoerde HCl als droog gas uit te drijven, om de CaCl_2 verstuvingsinrichting vrij van HCl te houden.

De temperatuur in de tweede stoomketel bedraagt $\pm 100^{\circ}\text{C}$, de verhit-
ting is indirect. De zoutzuurgassen worden met een blower naar
de invoer van de drooginstallatie N gevoerd, de gasen worden door
injectie in de vloeistofstroom van Y naar N gebracht.

De verstuivingsinrichting, waar volgens het Krause principe het
 CaCl_2 snel gedroogd wordt, kan geleverd worden door de Fa Kestner,
die speciaal ook voor dit doel dergelijke installaties bouwt.

De installatie is voorzien van een cycloon, waar de fijnere delen
worden afgescheiden. De ontwikkelde damp bevat geen HCl meer en
kan dus zonder meer afgevoerd worden. De installatie moet, afhan-
kelijk van de marktomstandigheden, naar wens CaCl_2 0 aq. dan wel
2 aq. kunnen leveren. Het product wordt verpakt in gasdichte blikken.

Het verdamp- en droogstation. De ontsluitingsoplossing bevat nu
calcium en fosfaat in aequimoleculaire hoeveelheden. De nog koude
vloeistof passert enkele voorverwarmers, met stoom gedreven, en
komt dan in het verdampstation. De verdamper zijn ingericht voor
continue verdamping en neerslagverwijdering bij 1 atmosfeer. Een
verdampinstallatie, werkend onder vacuum kan uiteraard niet worden
aanbevolen. Aan het verdamplichaam is aan de onderzijde een kijkglas
aangebracht en een schuif, welke met de hand bediend moet worden.
Op regelmatige tijdsafstanden moet n.l. de dikke brei onder in de
verdampster afgelaten worden naar de drooginrichting, welke eveneens
bij 1 atmosfeer werkt. Hier wordt de dikke brei op gladde walsen
gedroogd, welke inwendig met stoom worden verhit tot $\pm 100^{\circ}\text{C}$.

De afmetingen der droogwalsen zijn voldoende om een behoorlijke
capaciteit te kunnen verkrijgen. De kristalkoek wordt met behulp
van messen van de trommel gelicht en passeert een gasdichte roteren-
de sluis. De Fa Paßburg heeft dergelijke drooginstallaties geleverd.
De HCl dampen uit de verdamper en trommeldrogers worden via goed
geïsoleerde pijpleidingen verenigd met de $\pm 200^{\circ}\text{C}$ hete zoutzuur
dampen uit de conversiedraaioven K. Het hete mengsel bevat 32,6 %
 HCl in totaal en vertegenwoordigt het geregenereerde HCl van schema B.
Een gedeelte wordt teruggevoerd naar de centrifuges als wasvloeistof,
450,9 ton HCl per 24 h. moet verwerkt worden in de destillatiekolom.

Eerst passeert het dampmengsel een condensator , waar de invoertemperatuur voor de destillatiekolom geregeld wordt op $\pm 108^{\circ} \text{C}$. Voor de berekening van de afmetingen en het aantal schotels der Destillatiekolom , zie men pag. 23 .Eén kolom werd getekend ; de afmetingen , waarin Karbate geleverd kan worden, zal vermoedelijk een splitsing van de dampstroom noodzakelijk maken over twee destillatiekolommen , waarvan de diameters de helft bedragen van de getekende . Uit de materiaalbalans op pag.20 blijkt , dat te verwerken hoeveelheid zoutzuurmengsel bedraagt :

$$147 \text{ ton HCl} , + \quad 303,9 \text{ ton H}_2\text{O} = 450,9 \text{ ton } 32,60 \% \text{ HCl}$$

De hoeveelheid ontsluitingszuur bedraagt :

$$56,3 \text{ ton HCl} + \quad 221,2 \text{ ton H}_2\text{O} = 277,5 \text{ ton } 20,29 \% \text{ HCl}.$$

(hierbij wordt aangenomen dat bij de ontsluitingstoren in schema A i.p.v. 94 ton 98 ton water per dag versproeid wordt).

Wij bereiden door destillatie 20,29 % , daar de azeetroop van het HCl - H₂O mengsel voor 1 atmosfeer bij 20,20 % ligt .

Er zijn nu drie mogelijkheden om het zoutzuur te verwerken :

1. Men verdunt een gedeelte van het 32,60 % HCl tot 20 % , men moet dan $\frac{147 - 56,3}{147} \cdot 303,9 \text{ ton} = 187,5 \text{ ton H}_2\text{O}$ per dag in de drooginstallatie verwijderen , d.w.z. verdampen uit $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{ aq}$.
2. Men voert een continue rectificatie uit , waardoor men twee producten verkrijgt : het mengsel 56,3 t. HCl + 221,2 t. H₂O en het te drogen mengsel : 90,7 t. HCl + 82,7 t. H₂O
Nu behoeft men slechts 82,7 t. H₂O te verdampen d.w.z. ruim 100 ton water minder per 24 uur .
3. Men denkt zich het bedrijf in de omgeving van bedrijven , waar 32,60 % HCl kan worden verwerkt , Men maakt de fosphaatfabriek a.h.w. onderdeel van een zoutzuurfabriek , welke 32,60 HCl aflevert in zuurvaste tanks . Hierdoor vermindert de kostprijs van het HCl daar men ongetwijfeld de dure regeneratie (verdamping van water) graag ruilt tegen nieuw 100 % HCl . Afhankelijk dus van deze verkoop daalt dan ook de kostprijs van het CaHPO_4 . Men moet dan echter wel de condensatieinrichting ervoor vergroten .
Zover strekte zich evenwel onze opdracht niet uit , wij zouden HCl verwerken , niet verkopen . Wij beperkten ons tot de onder 2 ge-

noemde mogelijkheid.

De drooginstallatie werd reeds besproken op pag. 14-15, waar tevens de veranderingen medegedeeld werden, welke wij meenden te moeten aanbrengen om het patent van Pintsch te kunnen toepassen.

De conversiedraaioven, ontvangt het $\text{CaCl} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, dat niet geheel HCl vrij behoeft te zijn, via een transportschroef, de oven is in de conversiezône goed geïsoleerd alsmede de exhauster, welke de hete zoutzuurdamp ^{afzuigt}, waarvan wij het HClgehalte op 40 gew. % schatten (het patent van Fox geeft aan dat de zoutzuurconcentratie van het gas zo hoog is, dat er geen volledige condensatie bij gewone druk mogelijk is). De massa wordt verhit met oververhitte stoom van ca 400 °, de temperatuur in de conversiezône zal 300° C. bedragen, welke met een thermokoppel gemeten wordt. Tevens is een instrument aanwezig dat de stoomtoevoer dienovereenkomstig regelt. Alhoewel de gehele oven wordt geacht gasdicht te zijn werd ze geplaatst in een gasdichte ruimte, waarbuiten de bediening van de oven werd aangebracht. Een exhauster voert evenals dit bij de centrifuges het geval was, zoutzuurdampen af.

Het gedeelte der oven waar de hete CaHPO_4 massa snel droogt, is niet geïsoleerd. Een regelbaar mes neemt het CaHPO_4 van de wand.

Voor de verpakking plaats heeft, wordt het CaHPO_4 nog nagekoeld in een koeloven, welke van buiten gekoeld wordt met water, dat door uitsteeksels op de mantel vanuit bakken meegevoerd wordt.

De verpakking van het zwak hygroscopische product heeft plaats in gasdichte vaten of blikken.

Constructiematerialen: Dit onderwerp is uitermate belangrijk, gezien de eisen, welke zullen moeten worden gesteld t.a.v. de zuurvastheid. Het materiaal Karbate is bestand tegen HCl in alle concentraties en temperaturen tot 300° C., tevens tegen snelle temperatuurswisselingen; terwijl kokend H_3PO_4 van 80 % geen invloed heeft. Behalve de centrifuges, zal dit materiaal overal gebruikt worden, waar fosforzuur naast zoutzuur aanwezig is.

Voor de centrifuges kan geen Karbate gebruikt worden wegens de lagere treksterkte van het materiaal, waarschijnlijk is een rubbervoering. alhoewel onderhevig aan slijtage, het beste.

Voor warmtewisselaars is Karbate een uitstekend materiaal , gezien de thermische geleidbaarheid : 84 B.T.U. / (hr)(sq.ft.)($^{\circ}$ F per ft)

Deze bedraagt voor staal 30 - 32 "

Tegen alle concentraties HCl in water is het volgende alliage bestand Fe - Cr 17 - 19 % , Ni 8 - 10 % , C 0,08 - 0,02 % , Mn 2 % , Si 1 % .

Een overzicht van corrosiebestendige materialen vindt men in (10) .

De destillatiekolom met bijbehorende pijpleidingen zou men uit het laatst genoemde materiaal kunnen construeren .

De verstuvingsinrichting kan uit 18 - 8 staal worden vervaardigd , de ketels G uit zuurvaste steen met Karbate verwarmingselement .

De drooginstallatie volgens Pintsch wordt geheel bekleed met zuurvaste steen ; de verwarmingselementen , koelers uit Karbate .

Een aparte studie zou ongetwijfeld vereist zijn om van punt tot punt hier het juiste materiaal aan te geven , hetgeen ons te ver zou voeren .

Materiaalbalans van het proces, gerekend over 24 uur.

<u>In de absorptietoren gevoerd :</u>	<u>Uit de absorptietoren komt :</u>
CaCl ₂ 82,1 ton	 104,0 ton = 936,1 kgmol.
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .. 45,5 ton	 - -
H ₃ PO ₄ 16,4 ton	 55,0 ton = 561,2 kgmol
H ₂ O 324,0 ton	 324,0 ton = 18000,0 kgmol
HCl 120,0 ton	 106,0 ton = 2904,0 kgmol

Na koeling en kristallisatie afgescheiden :

CaCl ₂ 41,6 ton = 374,9 kgmol	} = <u>82,1 ton CaCl₂. 6 aq.</u>
H ₂ O 40,5 ton = 2249,4 kgmol	

Gewassen wordt met ca. 20 ton 32,6 % HCl, welke we verder niet in rekening brengen , daar deze hoeveelheid voor de destillatiekolom wordt onttrokken en verder dus geen invloed heeft .

Na het centrifugeren:

CaCl ₂ 62,4 ton = 561,2 kgmol
H ₃ PO ₄ 55,0 ton = 561,2 kgmol
HCl 106,0 ton = 2904,0 kgmol
H ₂ O 1283,56 ton = 15750,6 kgmol

Na het verdampen en drogen:

Na het verdampen en drogen :

$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O} \dots\dots 561,2 \text{ kgmol} = 107,0 \text{ ton}$

$\text{HCl} \dots\dots 2904,0 + 561,2 = 3465,2 \text{ kgmol} = 126,5 \text{ ton}$

$\text{H}_2\text{O} \quad 15750,6 - 561,2 = 15189,4 \text{ kgmol} = 273,4 \text{ ton}$

Uit de conversiedraaioven:

$\text{CaHPO}_4 \dots\dots 561,2 \text{ kgmol} = 76,4 \text{ ton}$

$\text{HCl} \dots\dots\dots 561,2 \text{ kgmol} = 20,5 \text{ ton}$

$\text{H}_2\text{O} \quad 561,2 \text{ kgmol} + \text{stoom} = \pm 30,5 \text{ ton}$ } $\pm 40 \text{ gew. \% HCl.}$

Naar de destillatiekolom:

$\text{HCl} \dots\dots 126,5 + 20,5 = 147,0 \text{ ton}$

$\text{H}_2\text{O} \dots\dots 273,4 + 30,5 = 303,9 \text{ ton.}$

Per 24 h. wordt dus geproduceerd uit 100 ton Sanfourché fosphaat

76,4 ton CaHPO_4 en 82,1 ton $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq.} = 55,2 \text{ ton } 2 \text{ aq. of}$

41,7 ton $\text{CaCl}_2 \cdot 0 \text{ aq.}$

Berekening van een zoutzuurdestillatiekolom.

Als onderwerp van een berekening werd de destillatiekolom gekozen , welke in het gekozen schema de hete damp uit het verdampstation etc., bevattend 32,60 % HCl in 20,29 % HCl benodigd voor de ontsluiting van ruw fosphaat en 55,5 % ^{scheidt} HCl , dat later nog gedroogd moet worden. De destillatiekolom werd berekend aan de hand van de artikelen van W.H. Keesom (11) en het artikel van G.A.M. Diepen en G. Meyer (12) . Het aantal schotels alsmede de afmetingen der kolom zullen aangegeven worden . Hierbij werd de methode van Ponchon - Savarit toegepast.

Berekening van het aantal schotels.

Voor het systeem $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ bij 1 atmosfeer werd gebruik gemaakt van de gegevens van E. Berl en H. Staudinger (13) , een aantal dezer gegevens vindt men op pag.25 verzameld , het hierbij behorend diagram vindt men op bijlage 1 . Hierbij is een kleine correctie aangebracht voor de damptemperaturen , welke bij het kookpunt te hoog zijn , door oververhitting der damp .

Het enthalpiediagram. Voor de damptak van het enthalpiediagram ontbreken de gegevens omtrent de mengwarmte in de gasphase , zodat ze verwaarloosd werden .

De enthalpiewaarden der damptak werd berekend uit :

$$W_g = (1 - x_g) [W_A + {}_1c_g(t_g - t_A)] + x_g [W_C + {}_2c_g(t_g - t_C)]$$

waarin W_g = enthalpie der damp, met het gehalte x aan water ,

terwijl x werd uitgedrukt als molenbreuk.

t_g = temperatuur der beschouwde damp.

t_A = kookpunt van vloeibaar HCl : $-85,0^\circ \text{C}$ (14)

t_C = kookpunt van water : $100,0^\circ \text{C}$

W_A = enthalpie van HCl damp bij kooktemp. gesteld 6860 cal/mol

W_C = " H_2O damp " " 12729 cal/mol

(15) ${}_1c_g$ = soortel. warmte bij constante druk HCl damp: $6,70 \text{ cal/mol}^\circ \text{C}$

(16) ${}_2c_g$ = " " " H_2O $8,22 \text{ cal/mol}^\circ \text{C}$

De waarden der enthalpieen vindt men in tabel 2 en in het diagram op bijlage 2.

Bij de berekening van de vloeistoftak kon niet worden beschikt over voldoende gegevens aangaande de mengwarmte van vloeibaar HCl en H_2O , welke ongetwijfeld aanzienlijk is .

Nu hebben M.S. Wrewsky en G.P. Faermann (17) de verdampingswarmten gemeten van HCl - H_2O mengsels bij gelijkblijvende vloeistofsamenstelling . Deze waarden liggen ongeveer in het gebied van de concentraties , welke in de destillatiekolom voorkomen . De waarden der verdampingswarmten , welke opgegeven werden bij ± 1 atmosfeer , variëren zo weinig met de temperatuur , dat ze zonder meer omgerekend werden voor 1 mol binair mengsel . Deze gegevens vindt men in tabel 3 en in de grafiek op bijlage 3 . Met behulp van het diagram op bijlage 1 , werd nu bij de verschillende vloeistofsamenstellingen , waarvan de verdampingswarmten uit het diagram op bijlage 3 werd afgelezen , de dampsamenstelling opgezocht. Vervolgens kon nu door eenvoudige aftrekking bij elke dampsamenstelling de enthalpie-waarde der bijbehorende vloeistofsamenstelling worden bepaald (t. 4) Daar de vloeistoftak een vrij grillig verloop bleek te hebben , moest langs grafische weg nog een aantal punten berekend worden . Schijnbaar komen in dit enthalpiediagram snijdende noden voor, dit is geheel te wijten aan het overtrekken der lijnen met inkt . In het diagram werden vervolgens de lijnen getrokken , welke de samenstellingen aangeven van de voeding , het top- en bodemproduct.

Het aantal schotels werd grafisch bepaald , waarbij de volgende onderstellingen werden gemaakt :

1. De voeding der destillatiekolom is een $H_2O - HCl$ mengsel , damp en vloeistof , op een temperatuur van $108,4^{\circ}C$. Het watergehalte bedraagt 80,73 mol % .
2. Als producten worden verkregen zoutzuurmengsels met 88,74 mol % water (vloeibaar) en 61,93 mol % water (in dampvorm)
3. Per mol dampvormig product zal in de condensator 6000 cal. worden onttrokken .

Het punt F werd gevonden door de isotherm van $108,4^{\circ}C$. te snijden met de lijn welke de samenstelling van de invoer aangeeft.

Het resultaat der constructie was , dat de kolom drie theoretische schotels moet bevatten , waarvan de eerste (de condensator niet mede geteld) tevens de invoerschotel is .

De refluxverhouding is op de figuur (bijlage 2) aangegeven en bedraagt 0,545 . Dit is slechts weinig meer dan de minimale refluxverhouding , zodat het aantal schotels practisch maximaal genomen is . Wegens het enorm verschil in vluchtigheid der beide componenten zal de schotelefficiency niet meer dan 25 % bedragen, zodat de werkelijke kolom 12 platen zal bevatten , waarvan er 2 boven de invoerschotel .

Afmetingen der kolom. Bij een schotelafstand van 50 cm zal de hoogte der kolom met ingebouwde refluxcondensor ca 9 meter bedragen . Voor de diameter der kolom , boven het invoerplateau gaan we het aantal moleculen damp berekenen dat zich daar per sec door een doorsnede der kolom beweegt , vinden dan het volume van dat aantal en delen dat door de snelheid van het gas welke wij op 50 cm/sec stellen. Volgen we weer de notatie van Diepen en Meyer dan stromen per tijdseenheid n_1 moleculen gas naar boven met de samenstelling x_g ; n_2 mol. vloeistof naar beneden met samenstelling $\bar{x}_L$, dan verlaten de kolom in die zelfde tijd :

$$n_1 - n_2 = A' , \text{ verder is}$$

$$n_1 W_g - n_2 W_L = A' W_A , \quad \text{en}$$

$$n_1 x_g - n_2 \bar{x}_L = A' x_A \quad ; \quad \text{stellen we } A' = 1 \text{ en elimineren}$$

we n_2 :

We elimineren n_2 en vinden :

$$n_1 = \frac{x_L W_{A'} - x_A W_L}{x_L W_g - x_g W_L}$$

Voor de condensor bedraagt:

$$x_L = 0,858 \quad (\text{de vloeistof bevat } 14,2 \text{ mol } \% \text{ HCl})$$

$$W_{A'} = 17000 \text{ cal.}$$

$$x_A = 0,6193$$

$$W_L = 1170 \text{ cal.}$$

$$W_g = 11000 \text{ cal.}$$

$$x_g = x_A = 0,6193$$

Dit ingevuld, bedraagt $n_1 = 1,59$. Nu bedraagt het volume van 1 grammol gas bij $105,7^\circ \text{C}$ (condensortemperatuur), berekend met behulp van $PV = RT$, $V = 0,08207 \cdot 378,7 = 31,1 \text{ l.}$

Bij een productie van 173,4 ton 38,07 mol % HCl per 24 h. gaat er door de condensor per sec. :

$$1,59 \frac{7052000}{24 \times 60^2} \text{ l. ; voor een gassnelheid van } 50 \text{ cm/sec.}$$

bedraagt nu de diameter: 321 cm.

Beneden de invoer geldt :

$$B'W_{B'} = n_4 W_L - n_3 W_g \quad (n_3 \text{ molec. gas omhoog, } n_4 \text{ mol.}$$

$$B'x_B = n_4 x_L - n_3 x_g \quad \text{vloeistof naar beneden})$$

$$\text{Elimineren we } n_4, \text{ dan wordt } n_3 = B' \frac{x_B W_L - x_L W_{B'}}{x_L W_g - x_g W_L}.$$

$$\text{Nu is } F = A' + B' \text{ en } \left. \begin{array}{l} Fx_F = A'x_A + B'x_B \end{array} \right\} \text{ dus } B' = A' \frac{x_F - x_A}{x_B - x_F}$$

$$\text{en als we } A' \text{ weer } = 1 \text{ stellen ; terwijl } x_F = 0,8073 \quad x_B = 0,8874 \\ x_A = 0,6193 \quad x_L = 0,8860$$

terwijl voor de onderste schotel geldt :

$$x_L = 0,8860 ; W_{B'} = -300 \text{ cal} ; W_L = 1020 \text{ cal.} ; W_g = 11900 \text{ cal}$$

en $x_g = 0,804$, dan volgt uit

$$n_3 = A' \frac{x_F - x_A}{x_B - x_F} \cdot \frac{x_B W_L - x_L W_{B'}}{x_L W_g - x_g W_L} = 0,2828$$

Hieruit volgt voor de diameter der kolom onder de invoerschotel

$$: \underline{136 \text{ cm.}}$$

Tabel 4. Berekening der enthalpiewaarden der vloeistoftak.

<u>Mol % HCl in</u> <u>vloeistof</u>	<u>Mol % HCl in</u> <u>damp</u>	<u>Enthalpie</u> <u>damp</u> cal/mol	<u>Verdamp. warmte</u> <u>vloeistof</u> cal/mol	<u>Enthalpie</u> <u>vloeistof</u> cal/mol
40	99,2	7320	4260	3060
35	99,0	7350	4450	2900
30	98,2	7500	4840	2660
28	98,0	7540	5060	2480
26	97,1	7660	5340	2320
24	96,3	7750	5670	2080
22	94,0	7980	6100	1880
21	91,8	8170	6370	1800
20	86,0	8570	6630	1940
20,2	88,5	8420	6610	1810
19,4	81,0	8820	6860	1960
19	77,5	9040	7050	1990
18	66,5	9600	7460	2140
17	58,2	10010	7980	2030
16	50,5	10400	8600	1800
15	45,0	10670	9220	1450
14	36,9	11070	9950	1120
13	31,5	11330	10460	870
12	24,4	11660	10830	830
11,6	21,0	11820	10890	930
11,3	16,5	12040	10910	1130
11,1	11,1	12307	10930	1377
11	10,0	12346	10940	1406
10	6,3	12500	11020	1480
9	4,1	12620	11070	1550
8	2,3	12670	11050	1620
6	0,5	12690	10740	1950
4	0,1	12710	10180	2530
2	0,05	12728	9800	2928
0	0	12729	9729	3000

Tabel 1 : gegevens aangaande het systeem HCl -H₂O . (13)

<u>vloeistof</u>	<u>Gew. % HCl in</u>		<u>mol % HCl</u>		<u>kooktemperaturen</u>		<u>barom. stand</u>
	<u>damp</u>		<u>berekend</u>		<u>vlst. °C.</u>	<u>damp</u>	<u>mm Hg</u>
1,45	0,0027		0,721	0,001	100,3	102,5	746,8
4,14	0,086		2,09	0,04	101,3	104,0	742,0
6,96	0,269		3,55	0,13	102,5	103,5	740,5
10,31	0,830		5,37	0,41	104,2	104,8	745,6
— 11,40	1,00		5,97	0,50	104,8	105,2	744,7
15,17	4,57		8,10	2,30	107,8	109,2	750,5
16,15,	6,29		8,68	3,20	108,6	109,8	748,2
16,76	7,85		9,03	4,03	108,8	109,5	745,5
17,85	10,05		9,68	5,22	109,2	110,7	742,4
18,74	13,75		10,33	7,28	109,5	110,8	742,4
19,85	19,20		10,88	10,55	109,9	111,3	748,5
20,17	20,20		11,08	11,12	110,0	111,3	750,2
20,29	23,10		11,26	12,91	109,9	113,2	747,0
21,05	24,50		11,63	13,79	109,8	110,4	749,0
21,25	26,28	—	11,76	14,96	109,6	109,9	746,4
23,05	36,48		12,86	22,06	108,2	109,8	742,4
24,65	46,33		13,90	29,83	106,4	109,2	752,7
24,82	49,28		14,01	32,42	106,3	107,0	750,0
25,98	53,80		14,78	36,50	104,2	105,2	759,0
26,26	55,95		14,94	38,50	103,2	105,0	759,0
30,78	83,13		18,00	70,80	87,2	88,3	760,7
31,06	84,42		18,20	72,80	85,4	88,5	761,3
35,03	95,25		21,00	90,90	63,2	66,0	760,5
37,14	96,76		22,58	93,60	48,5	52,1	760,2
40,07	97,85		24,80	95,70	29,0	—	758,2
45,15	98,75		28,84	97,40	+ 1,0	—	750,2
48,28	99,21		31,54	98,50	— 12,0	—	748,5
50,51	99,20		33,46	98,50	— 20,0	—	751,7
52,6	99,25		35,40	98,60	— 30,5	—	749,2

Tabel 2 : Berekende enthalpiewaarden der damptak.

x geeft aan het gehalte aan water uitgedrukt als molenbreuk.

<u>x</u>	<u>100(1-x)=</u> <u>mol % HCl</u>	<u>t_g</u> °C.	<u>W_g</u> cal/mol
0,02	98	+ 5,0	7559
0,10	90	66,5	8333
0,20	80	81,0	8903
0,30	70	89,8	9416
0,40	60	96,0	9922
0,50	50	101,2	10424
0,60	40	105,4	10919
0,70	30	108,4	11406
0,80	20	109,8	11881
0,899	11,1	110,0	12307
0,90	10	109,9	12346
0,95	5	109,2	12578

Tabel 3 : Gegevens aangaande de verdampingswarmte van HCl - H₂O (17)
mengsels , bij 1 atm. , bij gelijkblijvende vlst.samenst.

<u>Gew. % HCl</u>	<u>Mol % HCl</u>	<u>"mol. gewicht"</u>	<u>verdampingswarmten 21 -78°C</u>	
<u>in oplossing .</u>	<u>in vlst.</u>	<u>bin.mengsel</u>	<u>cal/ g.</u>	<u>cal/mol.</u>
10,81	5,6	19,07	554,3	10600
16,89	9,1	19,81	558,3	11070
19,90	10,9	20,07	544,9	10940
21,95	12,2	20,30	531,7	10790
23,68	13,2	20,47	505,2	10350
25,50	14,3	20,70	473,2	9800
27,91	15,7	20,92	421,0	8800
29,71	16,9	21,13	377,8	7980
31,05	17,7	21,30	361,4	7700
33,00	19,0	21,55	327,0	7050
34,85	20,0	21,70	304,9	6620
35,57	20,7	21,86	294,7	6430
36,95	21,8	22,08	278,2	6125
0	0	18,00		9729 (18)
100	100	36,50		3860 (19)

Literatuurlijst.

1. F.K.Th. van Iterson, Verslagen Kon.Acad.Wet.afd.Natuurk. 53-54 , 3
 2. B.Waaser, Chem.Fabrik. 344 , (1940)
 3. E.J.Fox en K.G.Clark, Ind.Eng.Chem. 30 , 701-703,(1938)
 4. E.J.Fox en K.G.Clark, Ind.Eng.Chem.35 ,1264-1268 , (1943)
 5. E.Erlenmeyer , Neues Jahrbuch Pharm. 7 , 225 , (1857) uit
J.W.Mellor, Comprehens.Treatise Inorg. and Theor.Chem. 902,(1938)
 6. J.N.Carothers, Chemical Industries 42 , 523 - 528 , (1938)
 7. R.L.Copson, G.R.Pole, W.H.Baskervill, Ind.Eng.Chem. 34 ,26,(1942)
 8. H.W.Easterwood, Ind.Eng.Chem. 34 , 13 , (1942)
 9. Rogers. Manual of Industrial Chemistry , 6th Ed. , 427
 10. Chem. and Metall. Engineering. Sept 1944
 11. W.H.Keesom, Rectificatie 1 - 5 , Chem.Weekblad 29 , (1933)
 12. G.A.M.Diepen en G.Meyer, Chem.Weekblad 44, 1570,(1948)
 13. E.Berl en H.Staudinger, Z.f.angew.Chem. 43 , 1019 , (1930)
 14. Landolt-Börnstein , HW 1 ,340
 15. Perry , 2ndEd. , 518
 16. Perry , " , 518
 17. M.S.Wrewsky en G.P.Faermann, Z.physik.Chem. A 144 , 385 , (1929)
 18. Perry , 2ndEd. , 498
 19. Landolt-Börnstein, Eg. Bd. 2^b , 1483
-

BEREIDING VAN VISCOSE

(uit den brief van J.J. Beekes d.d. 8-10'43)

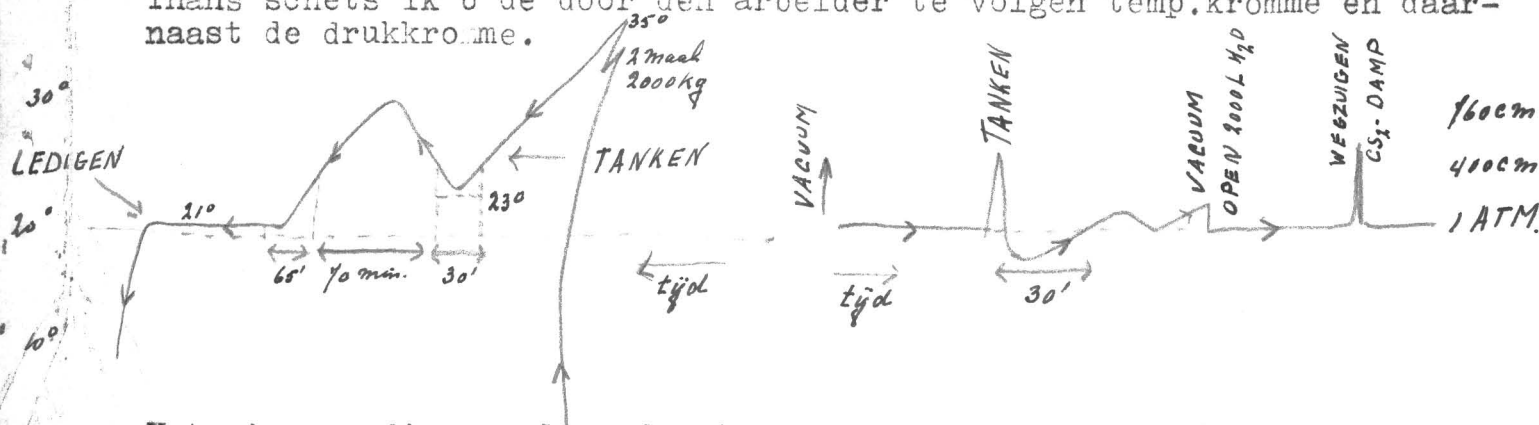
De viscose wordt bij ons gemaakt in zgn. Werner & Pfleiderer-kneed-machines, waarvan er bij ons 18 staan, ieder met een inhoud van $\pm 15 \text{ m}^3$. Ze zijn voorzien van die U welbekende wonderlijke gevormde kneedwerken, waarvan mij als bijzonderheid werd verteld, dat ze gepatenteerd waren voor het maken van deeg voor brood!

De machine wordt door 1 man bediend en heeft aansluitingen voor vacuum, druk, afzuiging, water, loog, CS_2 en registreert automatisch temperatuur en druk.

Bij het maken van de viscose wordt de kneder eerst gevuld met $\pm 4500 \text{ kg}$ alkali-cellulose. Deze heeft een temperatuur van 37°C en wordt nu langzaam gekoeld door opening van de koelleidingventielen.

Het kneedapparaat is nu in werking op "langzaam". Is de massa tot 25°C afgekoeld, dan gaat men CS_2 tanken met pompen, die veel lijken op die van de bekende "service-stations" voor benzine. We tanken $\pm 325 \text{ l}$. Dan wordt de massa 30 min. aan zichzelf overgelaten; de droge sulfidering.

De massa kleurt zich hierbij oranje en wel waarschijnlijk door de vorming van een tussenproduct. Daarna laten we water toe (onthard leidingwater), met een tempo van 100 l in 5 min . In totaal 1400 l . De 2 genoemde stadia zijn het meest precair. Is de tijd der droge sulfideering te kort, dan ontstaan er onvermijdelijk draden in de viscose terwijl te snelle watertoevoeging aanleiding geeft tot de vorming van stukken. Thans schakelen we het roerwerk in dat zich bevindt boven het kneedwerk en laten in vrij snel tempo bij de massa lopen, 400 l 20% loog, 1100 l water, 600 l loog en tenslotte 5500 l water. Dit alles gebeurt in een tijd van 65 min . Tenslotte neemt de arbeider een klein proefje van de viscose en bekijkt dit onder de microscoop naar draden. Daarna volgt de zgn. "mattering" met TiO_2 gesuspenseerd in NaOH . Thans schets ik U de door den arbeider te volgen temp.kromme en daarnaast de drukkromme.



Het eigenaardige verloop der temp. moet volgens den bedrijfsleider met wien ik erover sprak het gevolg zijn van het evenwicht: $\text{K-cell.} \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{CS}_2}$ xanthogenaat. Volgt men volgens hem deze temp.lijn dan wordt het evenwicht naar rechts verschoven. Ik kan dit persoonlijk helaas niet geheel begrijpen en hoop dat U er meer van begrijpt.

U ziet dat de bewerkingen: sulfideren en oplossen hier in het apparaat geschieden. Vroeger werd namelijk in 2 verschillende apparaten gesulfideerd en opgelost. Deze methode gaat echter veel sneller en levert volgens zeggen even goede viscose. Op onze fabriek maakt men ca. 90 kneedpartijen per dag.