

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	145	Verenigingsnieuws.	172
H. Verschoor, M.Sc., Inleiding tot het Symposium „Ladingsgewijze versus continue uitvoering van chemische processen”.		Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie 1954. — Gereduceerde contributie. — Secties. — Chemische Kringen.	
Ir. L. Levison, Discontinuu tegenover continu in de viscosegaren industrie.		Mededelingen van verwante verenigingen.	175
Ir. C. J. Asselbergs, Het diffusie-proces en de eerste carbonatatie in de bietsuikerindustrie, ladingsgewijs tegenover continu.		Mededelingen van verschillende aard.	175
Dr. D. J. Gerritsen, Het zoutwinningsproces bij de Koninklijke Nederlandse Zoutindustrie.		Wij ontvingen.	175
Prof. Ir. H. Kramers, De invloed van de spreiding in de verblijftijd op het resultaat van continue bewerkingen.		Vraag en Aanbod.	175
Boekbesprekingen.	171	Ingezonden.	
Korte Economische berichten.	172	Ir. Jan Straub en Prof. Dr. S. Sjollema.	
Personalia.	172	Aangeboden betrekkingen	176
		Agenda van vergaderingen.	176

Symposium over Ladingsgewijze versus continue uitvoering van Chemische Processen

georganiseerd door de Sectie van Chemische Technologie en Bedrijfschemie in samenwerking met de Afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs, op Vrijdag 18 September 1953 te Arnhem

Inleiding tot het symposium

door H. Verschoor.

66.022-932 : 66.022-934

„N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij” (Koninklijke/Shell Groep).

Chemische processen kunnen ladingsgewijs of continu worden uitgevoerd. De voorkeur voor de ene of de andere werkwijze kan hetzij door economische, hetzij door technische factoren worden ingegeven of door beiden.

Het continue proces kan worden gedefinieerd als een proces, waarin alle procesvariabelen op een gegeven plaats van de stroomweg constant blijven met de tijd, maar waarin zij met de afstand langs de stroomweg veranderen.

Tussen de beide uitersten, volkomen ladingsgewijze werkwijze en volkomen continue uitvoering, ligt nog een aantal tussenvormen van meer of mindere continuïteit. Zo kan men in één proces ladingsgewijze bewerkingen naast continue bewerkingen aantreffen.

Een voorbeeld hiervan vindt men bij de viscose-bereiding, welke door Ir. Levison wordt besproken.

Elk chemisch proces omvat in het algemeen een aantal fysische en chemische bewerkingen (de Angelsaksers onderscheiden de „Unit operations” en de „Unit processes”), die ieder voor zich ook weer ladingsgewijs of in meer of mindere mate continu zijn uit te voeren. Een bewerking kan continu zijn ten opzichte van de ene fase en discontinu ten opzichte van de andere fase. Men denke hier aan extractie- en adsorptieprocessen. Voor het extractieproces wordt dit geïllustreerd in de voordracht van Dr. Gerritsen met betrekking tot de pekewinning in de zoutindustrie en in de voordracht van Ir. Asselbergs met betrekking tot het diffusieproces in de bietsuiker-

industrie. Voor de suikerindustrie zullen we bovendien zien, dat men een werkwijze heeft ontwikkeld om de extractie geheel continu uit te voeren.

Ook bij het adsorptieproces heeft men geheel continue werkwijzen ontwikkeld. Men denke aan het door *Clyde Berg* ontwikkelde „Hypersorption” proces¹⁾ en aan de door *Selke* en *Bliss* ontworpen in tegenstroom werkende ionenuitwisselingskolom²⁾.

In het algemeen is iedere bewerking ladingsgewijs en continu uit te voeren. Welke werkwijze gekozen wordt, hangt min of meer af van het feit in hoeverre de kosten en/of de kwaliteit van het product in gunstige of ongunstige zin door de ene of de andere werkwijze wordt beïnvloed. Als voorbeeld van een bewerking, waarbij het resultaat afhankelijk is van het feit of de bewerking ladingsgewijs of continu wordt uitgevoerd, noemen wij het mengen, wanneer dit ten doel heeft om de te mengen bestanddelen met elkaar te laten reageren. Terwijl in het eerste geval alle volumedeeltjes een gelijke verblijftijd hebben, is er bij de continue werkwijze een spreiding in de verblijftijd. Om deze spreiding binnen nauwe grenzen te houden moet men bij het continuproces een serie mengtanks achter elkaar schakelen. De invloed van deze spreiding in de verblijftijd op het verloop van een chemische reactie wordt nader uiteengezet in de beschouwingen van Professor *Kramers*.

Vragen wij ons af welke factoren in beschouwing moeten worden genomen wanneer een keus tussen ladingsgewijze en continue werkwijze moet worden gemaakt, dan vallen er drie groepen factoren te onderscheiden:

1. Marktfactoren als volume, stabiliteit en seizoenkarakter van de markt en waarde, karakter en/of vorm van het product.

Een enkel punt moge hiervan nader toegelicht worden. Producten, waarvoor de markt een beperkt opneemvermogen heeft, zal men veelal door ladingsgewijze werkwijze verkrijgen. Men denke aan de producten uit de reukstoffenindustrie. Het is echter ook mogelijk dat om procestechnische redenen alleen een continue werkwijze mogelijk is, bijvoorbeeld wanneer de reactie in de dampphase verloopt. Men werkt dan periodiek en streeft er naar om met de bestaande apparatuur verschillende producten te maken. In de Angelsaksische landen is deze werkwijze bekend als „blocked-out operation”.

Anderzijds kan men ook zien, dat producten, waarvoor een grote afzet bestaat (bulkproducten) zowel continu (benzine) als ladingsgewijze (viscose) gefabriceerd worden.

2. Arbeidsfactoren als beschikbare arbeidskrachten, geschooldheid der arbeiders, loonniveau en houding ten opzichte van Zondagsarbeid.

3. Technische factoren:

a. Vereiste fysische en chemische bewerkingen en de phase toestand, waarin de reactie verloopt. In het algemeen zullen gasphase reacties (al of niet katalytisch) uitsluitend continu worden uitgevoerd. Gas-vloeistof respectievelijk vloeistof-vloeistof reacties worden zowel ladingsgewijs als continu uitgevoerd. Het is ook mogelijk dat men door een principiële verandering van het chemische proces van een ladingsgewijze op een continue werk-

wijze overgaat. Als voorbeeld zien we de phthaalzuuranhydride bereiding uit naphhtaleen, aanvankelijk een oxydatieproces in de vloeistofphase ladingsgewijs uitgevoerd, thans een continu dampphase oxydatieproces.

b. Kwaliteitsverschil van het product bij ladingsgewijze en continue werkwijze. Ir. *Asselbergs* zal dit punt bij de bespreking van het diffusieproces naar voren brengen.

c. Reactie-orde en reactiesnelheid.

Op het effect van reactie-orde werd reeds in het voorgaande gewezen, terwijl de invloed van de reactiesnelheid in het betoog van Ir. *Levison* duidelijk in het licht wordt gesteld.

d. Gevoeligheid van het proces voor reactie-omstandigheden.

Uit het oogpunt van bedrijfszekerheid kan aan het „batch” proces de voorkeur worden gegeven. Wij zullen dit nader zien toegelicht in het betoog van Dr. *Gerritsen* bij de pekелzuivering.

e. Mate waarin automatische bedrijfscontrole mogelijk is en de kosten van regel- en meet-apparatuur.

f. Afmeting van de apparatuur en apparatuurkosten.

g. Beschikbaarheid van geschikte constructiematerialen.

h. Onderhoud en vervanging van apparatuur en onderdelen.

i. Aantal producten, dat in dezelfde apparatuur gemaakt moet worden.

j. Frequentie waarmee de apparatuur gereinigd moet worden en gemak waarmee dit kan worden gedaan.

k. Gemak en kosten van inbedrijfstellen en stoppen van het proces.

Als motieven voor ladingsgewijze procesuitvoering noemt *Keppeler*³⁾:

a. het feit dat een der nevenbewerkingen alleen ladingsgewijs is uit te voeren ofschoon het eigenlijke reactieproces continu kan zijn,

b. de eis, dat verschillende producten in één zelfde apparatuur gemaakt moeten worden.

Als karakteristiek voor het continue proces kan men beschouwen de mogelijkheid om gebruik te maken van de voelbare warmte van reactie-producten of van de reactiewarmte bij exotherme reacties. Bij de continue processen vindt warmteuitwisseling dan ook uitgebreide toepassing.

Het zal uit het bovenstaande duidelijk zijn, en de voordrachten van deze dag zullen ons dit aan de hand van praktijkvoorbeelden laten zien, dat de keuze ladingsgewijze of continue uitvoering van chemische processen meestal door een combinatie van de hierboven genoemde drie groepen factoren bepaald wordt.

¹⁾ *Clyde Berg*, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 42, 665 (1946).

²⁾ *Selke en Bliss*, Chem. Eng. Progress 47, 529 (1951).

³⁾ *Keppeler* in Eucken en Jakob, Der Chemie Ingenieur III, 2, p. 77 (1938).

Discontinu tegenover continu in de viscosegaren-industrie

door R. Levison

677.463.062 : 66-932 : 66-934

Na een summiere beschrijving van de discontinue, klassieke, viscosebereiding worden de uitvoeringsvormen beschreven die ontwikkeld zijn om sommige delen van dit proces continu uit te voeren. Daarna geschiedt hetzelfde voor het spinproces.

In beide gevallen wordt duidelijk gemaakt in hoeverre men bij de overgang naar continu-processen voor- en nadelen kan verwachten.

De auteur is niet bijzonder enthousiast over de tot dusverre bereikte resultaten bij de continuïsering van het viscose proces.

In het productieproces van viscosegaren kan men twee stadia onderscheiden:

- I de bereiding van de spinoplossing d.i. de z.g. viscose
- II het spinnen met de daarbij behorende natte bewerkingen, het drogen en verdere afwerking van het garen.

Het is goed zich te realiseren dat het begrip continu in de rayon-industrie o.a. ook geldt voor „continu”garen tegenover de vezelproductie.

I. Spinoplossing.

De bereiding van de viscose wordt in het schema van het discontinue klassieke proces toegelicht. Het bestaat uit drenken, persen, malen, rijpen, xanthogenen of mengen, oplossen, rijpen incl. filtreren en ontluchten.

processen, waarvan de duur een bezwaar zou zijn bij de invoering van een continue werkwijze, versnellen tot enkele uren.

Dit is bij de alkalicellulose in principe geen bezwaar, bij de viscose daarentegen wel, omdat o.a. de intensieve filtratie van deze dikke stroop gedurende het rijpen moet plaats vinden.

Door verschillende problemen die opgelost zouden moeten worden zijn slechts de eerste 4 fasen van de viscosebereiding in de praktijk tot een continu uitvoering gekomen t.w.:

drenken
persen
malen
voorrijpen.

Drenken en persen.

Het continu drenken is in enige vormen uitgevoerd.

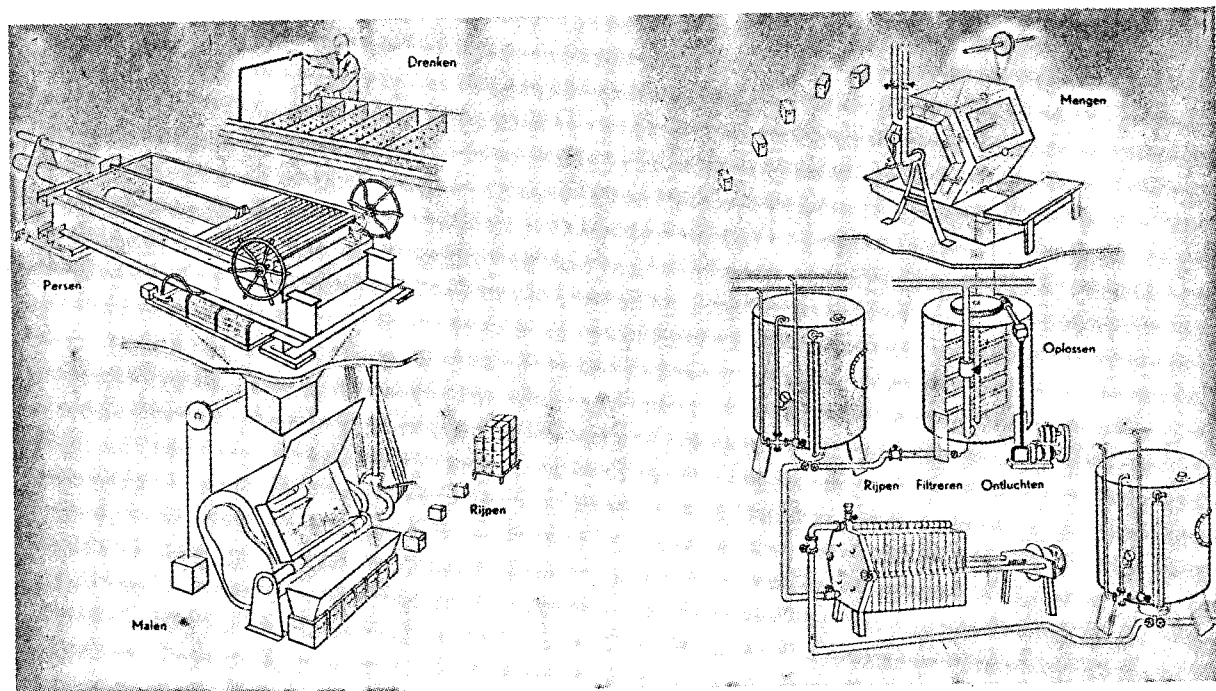


Fig. 1. Schema van het klassieke viscoseproces, waarbij uitgegaan wordt van cellulose vellen die in drenkpersen gealkaliseerd worden.

Bij de viscosefabricage komen twee stadia voor die normaal 2 à 3 dagen duren, nl. de zg. voorrijping van de alkalicellulose en de rijping van de viscose.

Door verhoging van de temperatuur kan men deze

1) Uitgaande van een of meer celluloserollen, waarbij men de ondersteunde cellulosebaan door een trog met loog laat lopen, waarna de overmaat loog door een of meer persrollenparen verwijderd wordt.

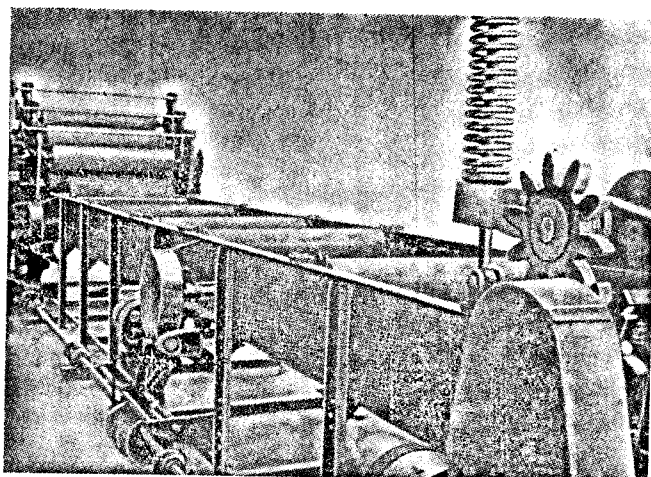


Fig. 2. Drenken uitgaande van rollen cellulose.

2) Uitgaande van vellen, die mechanisch of met de hand in een bepaald tempo toegevoerd worden aan een scheur- en maalapparaat waar de cellulose, onder toevoeging van loogoplossing, tot een papierbrij gevormd wordt.

De brij wordt, na intensieve mechanische menging en verdunning op de juiste constante samenstelling, op een der volgende wijzen in de min of meer droge alkalicellulose in een continue werkwijze omgezet.

- a) door een zeefpers.
- b) door een schroefpers.
- c) door een cellenfilter.

Het laatste is bij de AKU in gebruik. De alkalische cellulose-brij wordt door vacuum tot een bepaalde laagdikte uit de pap aangezogen. Na het opheffen van het vacuum in de verdere sectoren laat de gevormde vezelband los en wordt door een zeefband naar 2 stel uitperswalsen geleid die tot de juiste

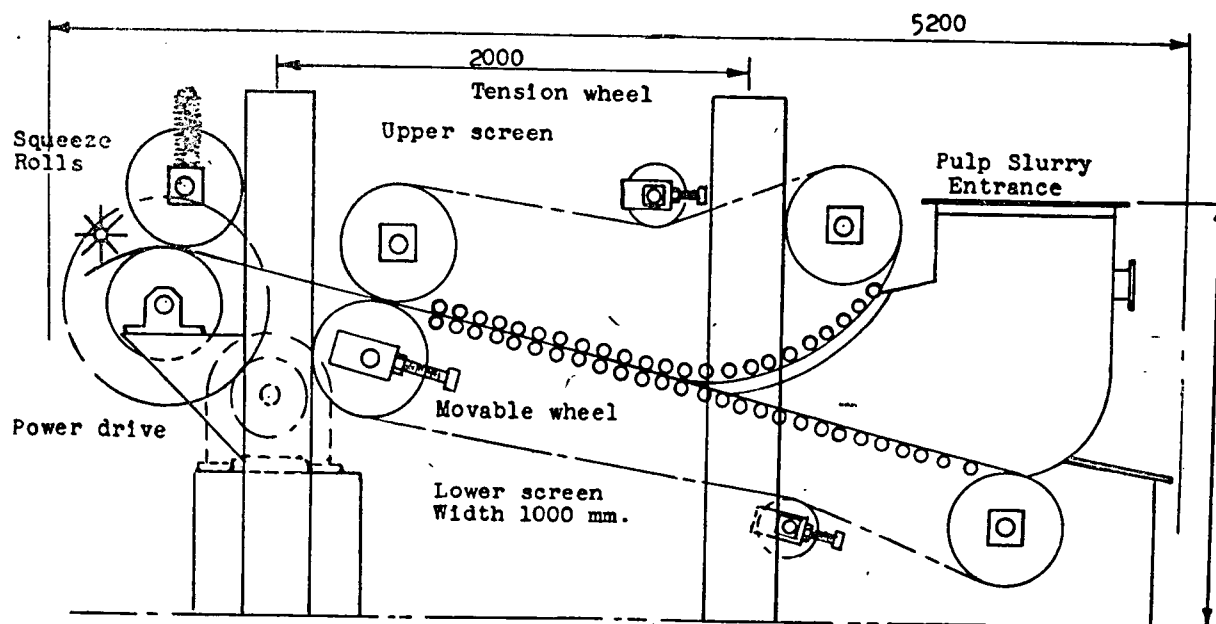


Fig. 3. Zeefpers waarin de brij van cellulose in drenkloog afgeperst wordt.

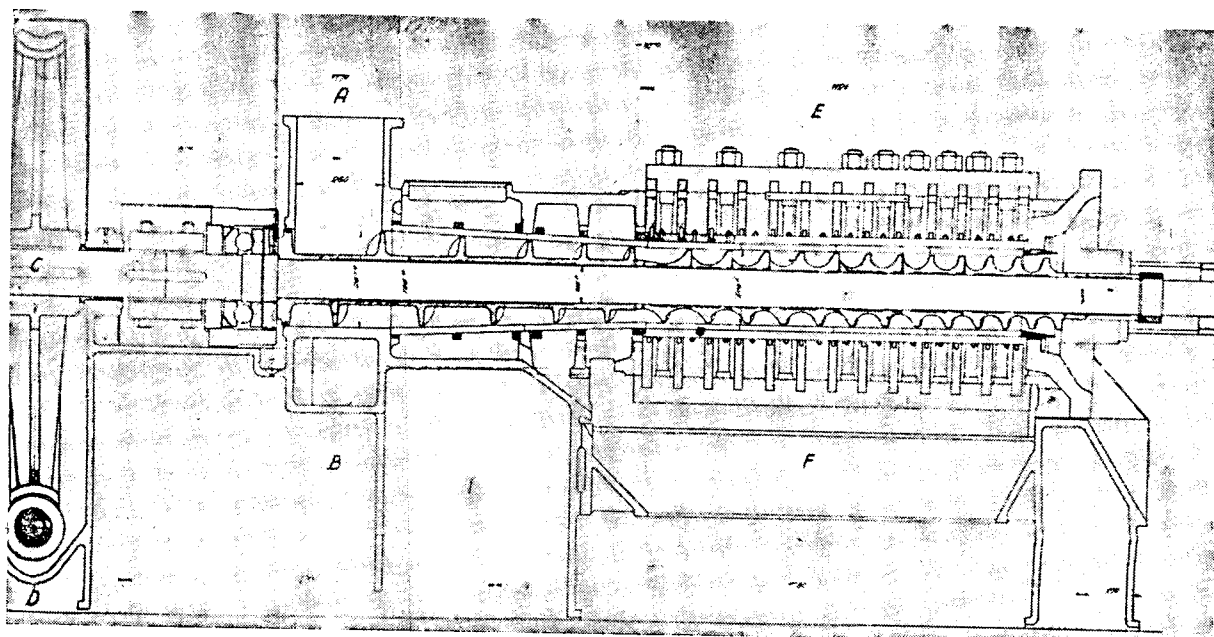


Fig. 4. Schroefpers voor cellulosebrij.

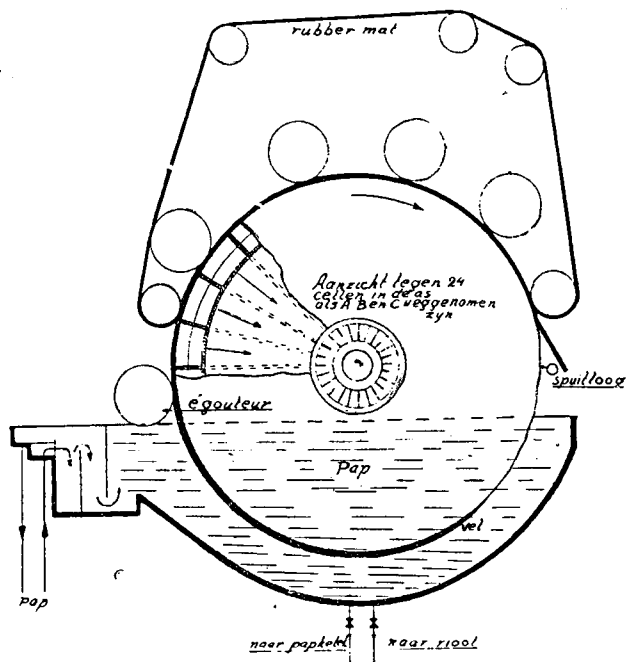


Fig. 5. Roterend cellenfilter waarmede de cellulosebrij van overmaat loog bevrijd wordt.

afpersgraad uitpersen.

Daarna slaat een hakker de band in stukken, die in de molen vallen.

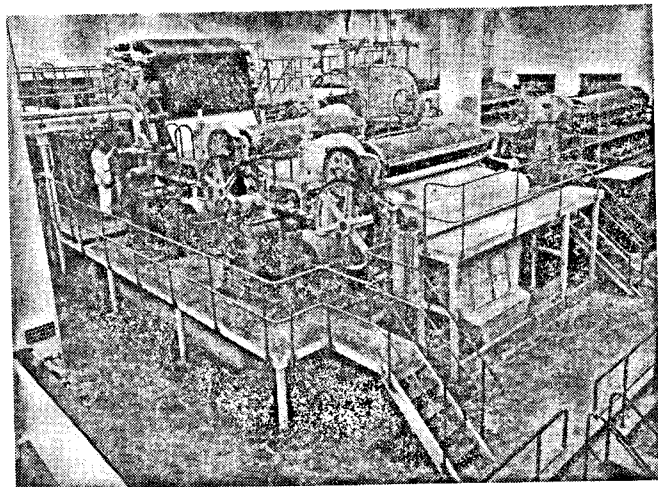


Fig. 6. Overzicht van het cellenfilter (links achter); hiervóór de 2 stellen uitperswalsen die de overmaat loog uit de cellulose-mat verwijderen, rechts (onzichtbaar onder de kap) de hakker die het uitgeperste vel in stukken door de wel zichtbare stortkoker naar de molen doet vallen.

Het is nodig gebleken de alkaliceellulose eerst te malen alvorens het rijpingsproces, dat een gedeeltelijke afbraak van de cellulosemolecuulketens betekent, mag plaatsvinden.

Malen.

Het malen gebeurt bij continu werkwijze in een z.g. doorlopmolen. Dit in tegenstelling met de charge-gewijze maling in een Werner & Pfleiderer type discontinue molen.

Het rijpen.

Er bestaan in principe 3 uitvoeringsvormen van het continue proces.

1) Transportbanden waarmede de witte kruimel heen

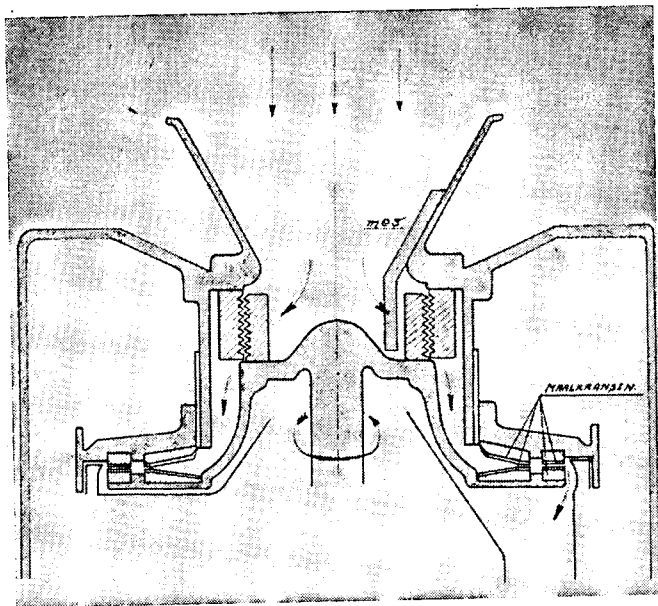


Fig. 7. Doorlopmolen voor continu malen van alkaliceellulose.

en weer geleid wordt in een verwarmd kanaal.

- 2) Het rijpen tijdens het transport in een zwak hellende cylinder bij verhoogde temperatuur.
- 3) Het Büttner-apparaat, waarbij de kruimel succesievelijk naar lager gelegen verdiepingen valt van een boven elkaar geplaatst aantal draaiende schotels. Het geheel geplaatst in een verwarmde atmosfeer.

Dit apparaat wordt in een der AKU-fabrieken gebruikt.

Commentaar.

Men is er nog steeds niet in geslaagd het gehele viscoseproductieproces continu uit te voeren.

De overgang van een discontinu tot een continu-proces kan alleen van belang zijn door de volgende voordelen:

- 1) betere kwaliteit (o.a. homogener product);
- 2) lagere kostprijs (arbeidsloon, energie, afschrijving, onderhoud, andere factoren, als minder afval).

Daarnaast komt nog dikwijls een sentimentsfactor naar voren bij diegenen, die continuprocessen, onbewust vaak, als ideaal zien en zich geestelijk stoten aan discontinue, d.w.z. in hun ogen ouderwetse processen.

Ik geloof niet dat voor de beschreven continue werkwijze een van de twee genoemde voordelen op duidelijke wijze gerealiseerd is.

Door vergroten van de eenheden tot enkele honderden kg cellulose worden de economische bezwaren, althans ten dele, opgeheven. Het is nu eenmaal zo, dat bij het steeds weer vergroten van de eenheden van discontinue processen, en daarna de overgang tot continue steeds minder arbeidsloon te besparen is, uitgedrukt per kg product.

En vooral eist het behoud van een goede viscosekwaliteit bij invoering van zo afwijkende werkwijzen grote inspanning.

Als voorbeeld het maalproces:

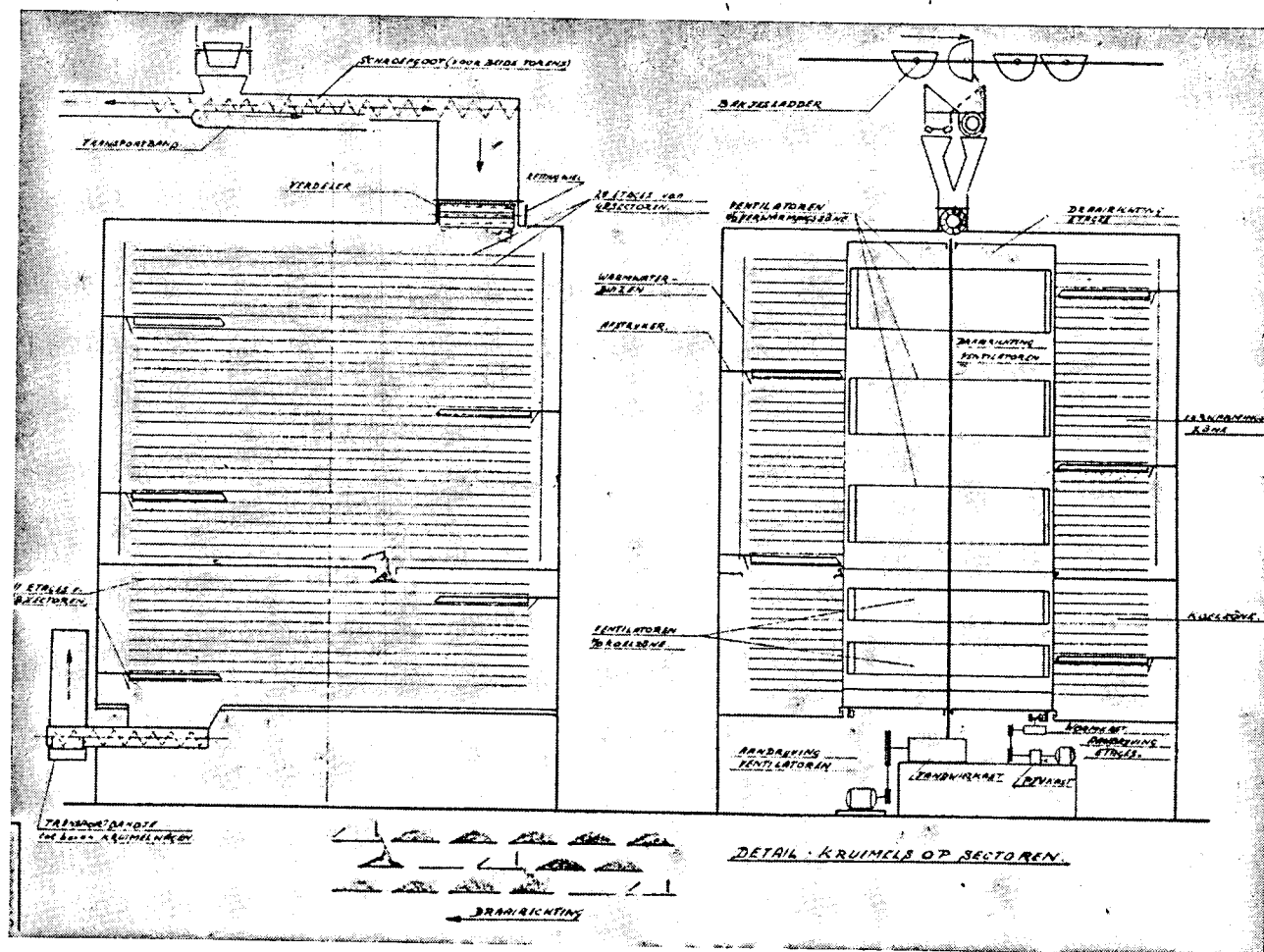


Fig. 8. Principe-schema van de Büttner rijptoren.

Bij de uitvoering van het viscosc procédé hebben de uitvinders een m.i. geniale greep gedaan door het gebruik van het type Werner & Pfeiderermolen.

Hadden ze toevalligerwijze een ander type genomen dan had de industriële uitvoering wel eens grote bezwaren kunnen ondervinden, daar de viscositeit dan waarschijnlijk grote moeilijkheden gegeven zou hebben.

Er zijn mij geen gegevens bekend dat deze molenkeuze een bewuste geweest zou zijn.

Het zal U hierna duidelijk zijn, dat het vervangen van de discontinu molen door een gelijkwaardig continu werkend apparaat dus al een groot probleem is. Juist hier is op het investeringsbedrag en de grootte der fabrieksruimte in principe veel te besparen.

En zo bevinden zich overal voetangels en klemmen bij de overgang tot een continue viscosebereiding.

Daarnaast hebben de voor grote dagproducties ontworpen continue eenheden het grote bezwaar dat bedrijfsproeven vrijwel onmogelijk worden, hetgeen zeer lastig en zelfs fnuikend kan zijn terwijl ook de soepelheid van het bedrijf gering is.

Men mag wel zeggen dat de drang tot continuïseren van de viscoseproductie voor een deel op sentimentsargumenten berust, die vooral de werktuigbouwers prikkelen. Toch zullen er in de toekomst ongetwijfeld steeds meer werkelijke voordelen gerealiseerd worden.

Het zal echter verstandig zijn zich bij het ontwerpen van de apparaten te realiseren dat er bij de viscose-productie een addertje onder het gras schuilt. Men

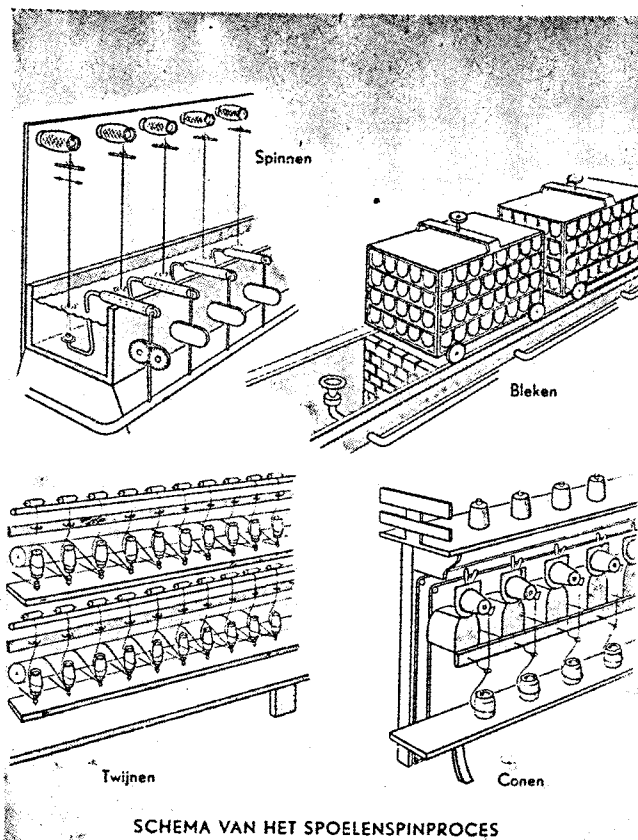


Fig. 9. Het wassen en bleken en het twijnen van de gedroogde spoelen. Het spoelen tot conische kruisspoelen is ook weergegeven.

heeft, nl. van het moment van drenken der cellulose tot het moment van het verspinnen der viscose steeds met materiaal te maken dat instabiel is en met de tijd verandert.

Als gevolg hiervan moet de doorstroming van het materiaal volledig zijn d.w.z. er mogen in principe noch van de ietwat vochtige witte kruimels, noch van de viscose delen achterblijven. Vele tot dusverre geconstrueerde apparaten voldoen hieraan niet geheel.

Pijpleidingen voor het transport van de dikke viscose voldoen hier, ook bij het discontinue proces, onvoldoende aan.

II. Het spinproces.

Het spinnen van viscoserayon heeft zich oorspronkelijk in twee richtingen ontwikkeld.

- Het opwickelen van de versgesponnen en nog spinbadbestanddelen bevattende elementairdradenbundel in ongetwijnde toestand op een kleine of grote spoel.
- Het opwickelen door centrifugaalkracht aan de binnenzijde van een snel draaiende kleine centrifuge, waarbij een koek gevormd wordt die uit getwijnd, nog spinbad bevattend garen bestaat.

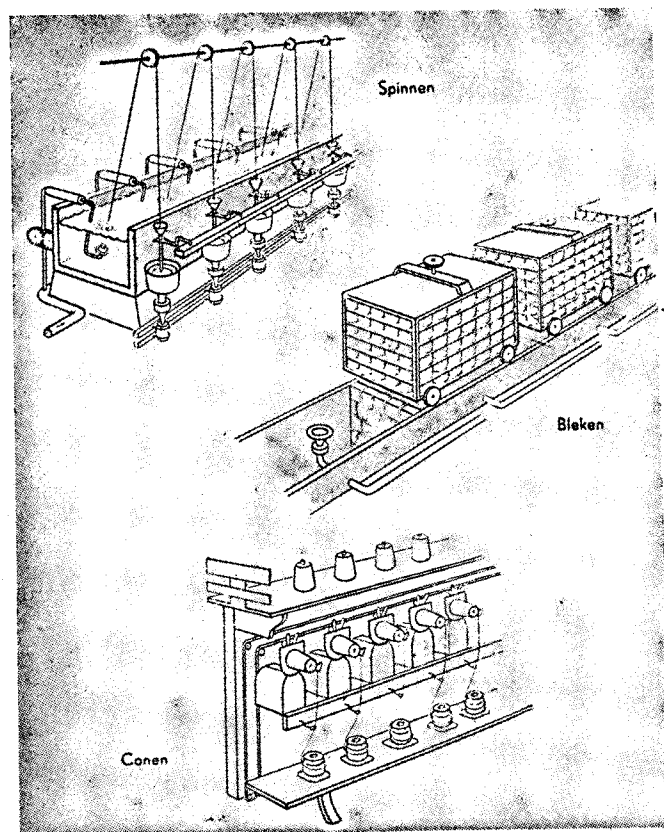


Fig. 10. Het centrifuge- of potspinproces.

In beide gevallen wordt de gerijpte, gefiltreerde en ontluichte viscose door een doseerpompje via een allerlaatste filter naar een spindop, die een aantal kleine gaatjes bevat, gepompt.

De viscose spuit uit deze gaatjes in een warm zwavelzuur en zouten bevattend spinbad, waarin hij eerst coaguleert tot een elementairdradenbundel en aansluitend ontleedt tot cellulose.

De draad wordt op de spoel, resp. in de koek ge-

wikkeld in nog gedeeltelijk onontlede toestand. Het spinnen is altijd een continu proces geweest.

Als men zich realiseert dat de vers opgewikkelde draad reeds, o.a. door de in deze toestand verder optredende ontleding, een contractie-neiging heeft dan zal het begrijpelijk zijn dat er zich verschillen ontwikkelen tussen de binnen- en buitenzijde van de spoel, resp. de koek.

Sinds een twintigtal jaren wordt het garen in het z.g. directe procédé op de spoel, resp. in de koekvorm, aansluitend op het spinnen, maar nadat de ontleding volledig is, gewassen en nabehandeld, incl. het drogen waarna het product op conische kruisspoelen gespoeld wordt.

In verschillende stadia, speciaal het droogproces, van deze nabehandeling wordt het bi-bu verschil nog extra versterkt door de verschillen in contractiemogelijkheid van de verschillende delen van het spinsel.

Aldus krijgt men bij het discontinue procédé geen gelijkmatig product maar een product met verschillen in:

- aanverfintensiteit;
- krimpneiging bij vrijhangend bevochtigen en drogen;
- glans.

Allemaal verschillen die in de eerste plaats voor textielgaren, maar ten dele ook voor technische garens als autobandenrayon, zeer hinderlijk zijn.

Het is duidelijk, dat de rayontechniek sinds jaren zowel bij het spoelen- als bij het centrifugeproces maatregelen toepast om deze verschillen hetzij geheel, hetzij grotendeels op te heffen.

Door speciale maatregelen in de spinnerij, dan wel bij de nabewerking is men daar dan ook goeddeels in geslaagd.

Het ideaal blijft echter een volkomen homogene draad.

Het is na het bovenstaande duidelijk dat dit betekent dat pas de afgewerkte en gedroogde draad tot een spoelvorm opgewikkeld mag worden, waarbij dus ieder draadgedeelte op volkomen gelijke wijze behandeld moet worden.

Principiële betekenis dit o.a. dat processen die normaal tientallen minuten, uren, zelfs dagen duren zich nu in seconden moeten afspelen.

Meestal vindt U dit aspect als het belangrijkste in de dagbladen vermeld. Binnen een minuut of binnen enkele minuten van viscose tot afgewerkt garen is dan het sensationele punt van het nieuw gevonden continu proces.

Naast de kwaliteitswinst die bij deze processen principiële mogelijk is, zijn er andere gunstige en ook ongunstige aspecten i.v.m. de kostprijs zoals weer:

- 1°. arbeidsloon
- 2°. energiekosten
- 3°. afschrijving
- 4°. onderhoud.

In principe zijn er twee verschillende continue spinmethodes:

- 1°. het individuele
- 2°. het collectieve.

Zij onderscheiden zich daarin, dat bij het individuele systeem elke gesponnen draad zijn nabehandeling, incl. het droogproces, ondergaat op een of meer eigen

organen, terwijl bij het collectieve systeem een dradenmat de verschillende behandelingen tot en met het drogen collectief ondergaat; de individuele draden gescheiden door een kleine tussenruimte.

Het is duidelijk dat argumenten over kwaliteitsbeheersing en kostprijsvisie bij de keuze een rol zullen spelen.

Nu is het continue spinproces, hoewel het eerste octrooi hierover reeds in 1906 verscheen, in de praktijk nog een zeer jonge techniek.

Als men zich daarbij realiseert dat de ontwikkeling van een nieuwe machine tot grootbedrijf zeker een tiental jaren en bovendien zeer grote bedragen vergt, dan zal het duidelijk zijn dat het eindoordeel over het samenstel van al de pro- en contra-argumenten niet eenvoudig is en soms nog geenszins vaststaat.

In de techniek zijn dan ook continu-spinmachines ingevoerd van beide typen. Een groot aantal is bovendien nog slechts in het octrooi- of in het experimentele stadium. De meesten zullen zeker geen financier vinden om à raison van grote bedragen uit te vinden welk voordeel er mogelijk nog in schuilt boven de reeds ingevoerde typen.

In Holland werkt de Nyma onder licentie met een Amerikaanse continu-machine volgens het individuele principe, de Industrial Rayon Corporation machine.

De AKU heeft zelf een textielgaren-machine volgens het collectieve systeem uitgewerkt en produceert daar in haar bedrijf te Ede mee, terwijl in Arnhem een geheel ander systeem collectief continu-machine van eigen vinding voor de productie van autobandenrayon gebruikt wordt.

Twee punten moet men in het oog houden bij de bespreking van een rayon-continu-spinmachine, waarvan het eerste reeds ter sprake kwam.

1°. De krimp van het afgewerkte garen waaronder verstaan wordt de contractie in lengterichting die een draad ondergaat na bevochtigen en vrijhangend drogen.

Is deze eigenschap inhomogeen dan vertoont het geweven doek na de afwerking verschillende fouten.

Het streven bij normaal viscosegaren is steeds geweest deze contractie-neiging zo gering mogelijk te maken, in het bijzonder dus voor weefgarens. Bij continu gesponnen garens zou dit zeer bezwaarlijk te realiseren zijn, daar men hierbij het droogproces zou moeten doen plaats vinden onder technisch vrijwel niet realiseerbaar lage constante spanningen.

Alle continugarens hebben dan ook vergeleken met „orthodoxe” garens een hoge „krimp” in de buurt van 4 %. Men moet hiermee bij de instelling van het ruwe doek rekening houden daar de uiteindelijke doekafmetingen en garendichtheden hierdoor beïnvloed worden. Overigens blijken deze garens in de verwerking eerder voordelen dan nadelen te bezitten.

2°. Het is duidelijk dat de draden bij het continue spinproces ongetwijnd uit de droger komen. Men kan ze individueel dan wel collectief (in het laatste geval dus tot een z.g. boom) opwickelen. Ofwel men kan de gedroogde draden zonder onderbreking in een aansluitende arbeidsgang twijnen. Voor dit twijnen komen dan natuurlijk slechts z.g. downtwisting processen in aanmerking, zoals bijv. ring-, klok- of vleugeltwijnen. Het is duidelijk dat bij het streven naar goede en goedkope productie bij deze opspool- en twijnprocessen weer heel wat overwegingen gelden die tot een uiteindelijke keuze moeten voeren.

Tenslotte volgen hierbij, aan de hand van twee afbeeldingen, de summier principebeschrijvingen van de reeds genoemde in Holland voor viscose gebruikte continu-spinmachines t.w.

Het Industrial Rayon Process

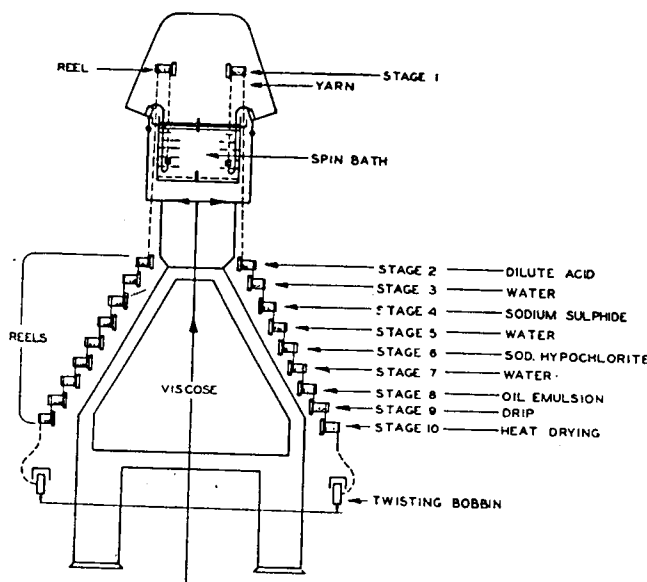


Fig. 11. Principe van het individuele Industrial Rayon Process.

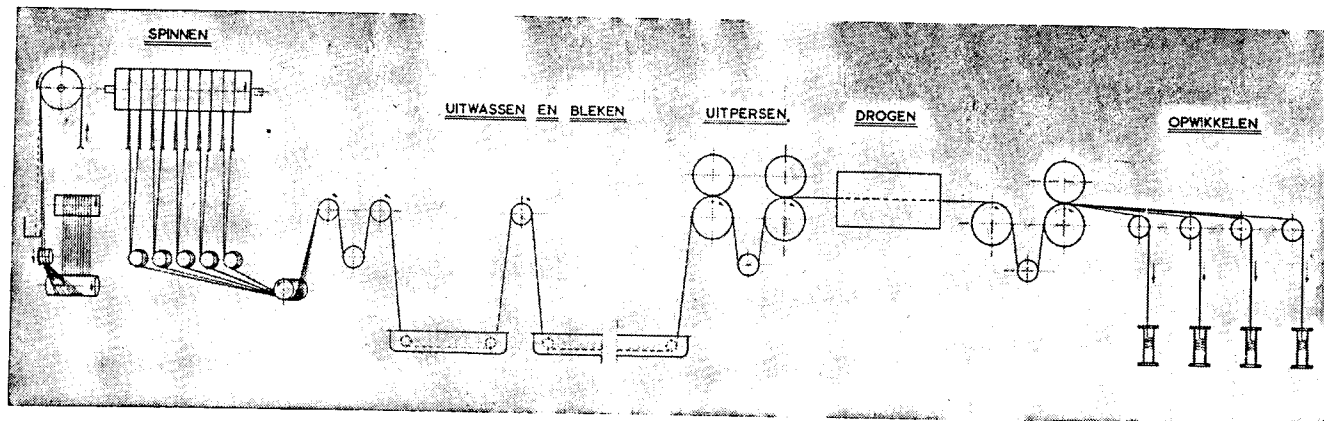


Fig. 12. Principe van het collectieve A.K.U. proces.

Het AKU textielgaren proces.

Commentaar.

Veel meer dan bij de viscosebereiding is bij het invoeren van de continu-spinmachine de aandrang van de technoloog uitgegaan.

Naast chemische problemen in 'verband met de enorme verkorting der behandelings tijden, materiaalproblemen in verband met corrosie en dergelijke, waren de mechanische problemen ook zeer groot.

Een vruchtbaar veld voor uitvindingen bleken bijv. de „thread-advancing reels” te zijn, die bij het individuele systeem een belangrijke rol spelen.

Discussie:

Vraag: Prof. Pritzelwitz van der Horst.

De heer Levison heeft melding gemaakt van de sentimentsoverwegingen der werktuigbouwers en de meer redelijke overwegingen der scheikundigen bij de continuïsering van bepaalde processen.

Als werktuigkundige in dit overwegend scheikundig georiënteerde milieu wil ik even naar voren brengen, dat ook de werktuigbouwer geacht mag worden dergelijke vraagstukken objectief te beoordelen. Als gevallen, waarbij hij meer „in eigen huis” is, noem ik de ladingsgewijs werkende zuigerkrachtwerktuigen en zuigerpompen tegenover de continu werkende turbines en impulspompen, die nog steeds naast elkaar toepassing vinden naar gelang van weloverwogen voor- en nadelen.

Voor de zo nodige harmonische samenwerking van verschillend georiënteerden bij de studie der vraagstukken, die vandaag aan de orde zijn, acht ik het beter geen tegenstellingen op te roepen.

Antwoord:

De suggestie van subjectieve werktuigbouwers tegenover objectieve technologen is noch bedoeld noch m.i. tijdens de voordracht gegeven.

Ook de ervaren viscosewerktuigkundigen zijn het, voor zover mij bekend is, met de door mij gegeven formulering van de feiten eens.

Trouwens ook de invoering van de continu-spinmachine onder aandrang van de technoloog heeft zeker teleurstellingen in sommige verwachtingen gebracht.

Zeker op het „man-made” vezelgebied is een harmonische samenwerking bij elk probleem nodig.

Vraag: Ir. A. Dros.

Is de spreiding in de kwaliteit van het verkregen product bij continu werken geringer dan bij discontinue processen mede doordat men bij continu werken sneller kan „bijsturen” zodra de kwaliteit uit het midden van het tolerantie gebied loopt, terwijl dit regelen bij chargegewijze werken slechts schoksgewijze kan geschieden?

Antwoord:

De principieel mogelijke voordelen kwamen nog niet tot uiting daar bijv. de viscosebereiding slechts ten dele gecontinueerd werd.

Voor de viscosebereiding in het bijzonder maar ook voor het

spinnen blijft de keuring zelf altijd een zaak die veel tijd kost en aan het product niet direct snel meetbaar en daarna bijregelbaar is. De korte tijd tussen viscose en kant en klaar product bij continue processen maakt desondanks een snellere beoordeling van de spinomstandigheden mogelijk.

Vraag: Prof. Waterman.

Is het mogelijk, dat er nog chemische veranderingen in het viscosegaren-bedrijf te wachten zijn, die het werktuigkundigen gemakkelijker zal maken de apparaturen voor de continue werkwijzen praktisch te ontwikkelen? Of zal men de gewenste evolutie tot het volledig invoeren van het continue bedrijf aan de industrie der synthetische vezels moeten overlaten?

Antwoord:

In de zin van de vraagsteller verwacht men geen ontwikkelingen.

De synthetische vezelproductie vertoont van het spinproces af geen bijzondere neiging voor continue processen.

Een en ander hangt o.a. samen met de reeds zeer hoge spinsnelheden die door koppeling aan de bijv. viervoudige versterking tot technisch onmogelijke draadsnelheden zou voeren. Vooral indien men daaraan aansluitend bovendien tot de dikwijls verlangde hoge twist zou moeten optwijnen.

Vraag: Prof. H. A. Leniger.

Welke contactduur tussen loog en celstof is bij het drenken vereist, welke spreiding in de contactduur is toelaatbaar en hoe wordt de contactduur bij het spinproces geregeld?

Antwoord:

De contactduur bij ideaal drenken kan zeer kort zijn (misschien slechts minuten) en is bij de besproken continue drinkwijzen van de celluloserol of in de brij door het proces ruim gegeven. De spreiding van de contactduur boven de minimaal nodige is van weinig invloed.

Bij het discontinue drenken in persen is de aanraking loog—cellulose meestal allerminst ideaal (door zwelling van de vellen) zodat de minimum tijdsduur, afhankelijk van de omstandigheden, veel groter wordt.

Bij het spinproces is de contactduur afhankelijk van badtraject en draadsnelheid, zoals trouwens ook in alle nabehandelingsschakels.

Vraag: Prof. Vahl.

Mijns inziens is op een aspect bij het overgaan van ladingsgewijs op continu nog niet voldoende gewezen. Is de spreker het met mij eens, dat bij te vroeg omschakelen — in het geval van de rayon-fabricage — een verdere ontwikkeling sterk kan worden geremd? Immers, het wijzigen van een tussenbewerking is bij een continu proces veel moeilijker in verhouding tot wijzigingen bij ladingsgewijze uitvoering van de verschillende bewerkingen van een procédé.

Antwoord:

Niet slechts bij een invoeren in een te vroeg stadium maar steeds blijft een continu proces minder soepel dan een ladingsgewijs proces (zie eind I) zowel bij het doen van proeven als bij een noodzakelijke invoering van een wijziging bijv. van de grondstof.

Arnhem, N.V. Onderzoekingsinstituut Research.

Het diffusie-proces en de eerste carbonatatie in de bietsuiker-industrie, ladingsgewijs tegenover continu.

door C. J. Asselbergs

664.12.035.1

Het diffusie-proces in de bietsuikerindustrie, waarmede het ruwe suikersap uit de bieten-snijsdels wordt geëxtraheerd, wordt besproken. Achtereenvolgens worden de discontinue werkende Robert-diffusie-batterij en de continu werkende R.T. diffusie-trommel en de Hildebrandt diffusie-toren behandeld.

Nadat in het kort de hoofdbewerkingen voor de sapzuivering van het bij de diffusie gewonnen ruwsap, nl. de voorkalking, de hoofdkalking en de carbonatatie genoemd zijn, wordt in het bijzonder de eerste carbonatatie behandeld. De verschijnselen die optreden bij het carbonateren van kalk-suikeroplossingen worden onderzocht, waarna de karakteristieke eigenschappen van de ladingsgewijze en de continue uitvoering van het carbonatatie-proces vergeleken worden. Vervolgens worden de technische uitvoeringsmogelijkheden van de ladingsgewijze en de continue eerste carbonatatie besproken.

Het diffusie-proces.

Toen in het begin van de 19e eeuw de eerste suiker-fabriek in Silezië gesticht was, werd het ruwsap uit de gesneden bieten gewonnen door persing. In 1860

vond Robert het diffusie-proces uit, waarbij de suiker uit de bietensnijsdels door heet water geëxtraheerd werd in een aantal achter elkaar geschakelde diffusieketels. Deze diffusie-batterij werd toen spoedig door

de suikerindustrie ingevoerd, omdat in het midden van de vorige eeuw ook de carbonatatie-methode voor de reiniging van het diffusie-sap uitgevonden was.

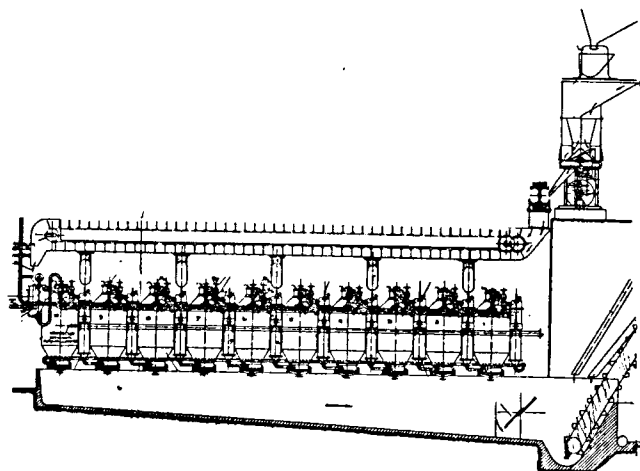


Fig. 1. Diffusie-batterij.

Bij deze diffusie-batterij van Robert (fig. 1), die nog steeds in de meeste bietsuikerfabrieken, echter in een in technisch opzicht verbeterde constructie, wordt toegepast, bevinden zich de bietensnijsels in rust in de verschillende achter elkaar geschakelde cellen, terwijl het water onder druk door deze cellen geleid wordt. De suikerconcentratie in het water stijgt langzaam van de bovenkant van de laatste cel, waarin zich de vrijwel uitgeloopte snijsels bevinden, tot de onderkant van de eerste cel, waar het ruwsap uit-treedt.

Tussen de cellen, diffuseurs genaamd, bevinden zich warmte-uitwisselaars (calorisatoren) waarmee het sap op de vereiste temperatuur gebracht wordt. Een dergelijke diffusie-batterij bestaat in het algemeen uit 12—14 cellen, waarvan 10—12 cellen voor de extractie in bedrijf zijn. De max. temperatuur tijdens de diffusie bedraagt 75—80° C, afhankelijk van de kwaliteit van het bietenmateriaal. Het gewonnen ruwsap heeft een concentratie van 13—15 % suiker, hetgeen ongeveer 97 % van de in de bietensnijsels aanwezige suiker uitmaakt. De diffusietijd bedraagt ca. 60 minuten.

Dit diffusie-proces verloopt geheel in tegenstroom. De cellen worden achtereenvolgens gelost en geladen, zodat hier sprake is van een discontinu proces.

Het is duidelijk dat er verschillende nadelen verbonden zijn aan de discontinu werkende diffusie-batterij. De suiker-extractie moet gunstiger zijn bij een beweging van het sap-snijsel mengsel, een goede verdeling van de snijsels in de extractie-vloeistof en een doorstroming van zowel de snijsels als het sap. Bij de diffusie-batterij, waarin de snijsels zich in rust bevinden, kan de onder druk staande sapstroom kanalen van geringe weerstand vormen, waardoor de extractie onregelmatig en onvoldoende verloopt. Het suikerverlies in de uitgeloopte snijsels (pulp) kan bij een continue werkwijze lager zijn, omdat de uit-tredende pulp in contact geweest is met sap van de laagste suikerconcentratie, resp. met water, terwijl bij een diffusie-batterij het gemiddelde suikergehalte van de geloste pulp ligt tussen de suikergehalten van de pulp die zich boven en onder in de laatste cel bevindt.

Ook vraagt een continue diffuseur minder arbeid en

minder warmte dan een diffusie-batterij. Het continue proces is bovendien geheel te automatiseren, zodat ook een meer regelmatige ruwsapwinning verkregen wordt.

Een belangrijk voordeel van de continue werkwijze is het ontbreken van het bij het lossen van iedere cel van de diffusie-batterij weglappende water, dat naast een geringe hoeveelheid suiker een niet onbelangrijke hoeveelheid organische stoffen bevat.

Er is dan ook, vooral de laatste jaren, een belangrijke ontwikkeling te zien van de continue diffusie-werkwijze. Wij kunnen daarbij verschil maken tussen continue diffuseurs, waarbij de gehele sapstroom zich in tegenstroom beweegt met de snijsels en de continue diffuseurs van het cel-type, waarbij de sapstroom van cel tot cel in tegenstroom met de snijsels loopt, doch in de afzonderlijke cellen gelijkstroom bestaat.

Voor een theoretische beschouwing van het diffusie-proces heeft Siline in 1937, uitgaande van de wet van Fick, de navolgende formule voor suikerextractie opgesteld ¹⁾.

$$\frac{S}{S-1} \ln \frac{(S-1) C_n + C_o}{SC_o} = K \frac{TLt}{\eta_T}$$

S = sapaf trek in kg sap % kg bieten

C_n = suikergehalte verse snijsels, gew. %

C_o = „ „ uitgeloopte snijsels, gew. %

T = temperatuur tijdens de diffusie in gr. abs.

η_T = dyn. viscositeit in poises van het suikersap bij T gr.

L = lengte in m van 100 g snijsels

t = contacttijd in min

K = diffusie-constante.

Deze formule van Siline is alleen geldig voor een zuivere tegenstroom-diffusie. De diffusie-constante K kan experimenteel bepaald worden en heeft betrekking op een bepaalde diffusie-apparatuur. Bij een bekende K kan men dan voor verschillende bedrijfsomstandigheden de suikerverliezen in de pulp, de daarvoor nodige sapaf trek of diffusietijd bepalen.

Bij een apparatuur met een grotere waarde voor K zullen de suikerverliezen in de pulp onder overigens gelijke procesomstandigheden kleiner zijn dan bij een kleinere diffusie-constante. Voor een Robert diffusie-batterij bedraagt deze constante ca. 15×10^{-5} .

Voor een theoretische beschouwing van de continue diffuseurs van het cel-type kan deze formule van Siline niet toegepast worden. Het is daarvoor noodzakelijk om de extractie per cel, waarin gelijkstroom heerst, na te gaan. Wederom uitgaande van de wet van Fick kan voor één cel het evenwicht E gedefinieerd worden als de verhouding tussen de werkelijke hoeveelheid geëxtraheerde saccharose in een bepaalde tijd en de maximale hoeveelheid die in dit compartiment geëxtraheerd zou kunnen worden.

$$E = 1 - e^{-\frac{S+1}{S} K \frac{TLt}{\eta_T}}$$

Aannemende dat in alle compartimenten de evenwichtscoëfficiënt gelijk is, geldt de formule:

$$\frac{C_n}{C_o} = \frac{SY^n - 1}{S - 1}$$

waarin:

n = aantal compartimenten

$$Y = \frac{(S + 1) - E}{(S + 1) - ES}$$

Rodgers²⁾ berekende voor de R.T. (Raffinerie Tirlemontoise) continue diffuseur een $K = 29.9 \times 10^{-5}$. Deze gunstige diffusie-constante komt vooral door de beweging van de snijdsels in het sap, waarbij het van groot belang is, dat de scheiding van snijdsels en sap bij de overgang naar een volgend compartiment van de continue diffuseur zo volledig mogelijk is.

Van de continue diffusie-apparaten, die de laatste jaren in het buitenland ingang hebben gevonden, zullen in het kort beschreven worden de horizontale R.T. continue diffusie van de Raffinerie Tirlemontoise in België en de diffusie-toren systeem Hildebrandt, die in Duitsland ontwikkeld werd. De Amerikaanse continue diffusie-systemen Silver en Oliver Morton zullen hier buiten beschouwing blijven, omdat deze niet in Europa toegepast worden.

De R.T. continue diffusie zoals thans in bedrijf is in verschillende suikerfabrieken van West-Europa, is de door Smet³⁾ na de laatste wereldoorlog verbeterde diffusie-trommel van Bergé. Het apparaat (fig. 2) bestaat uit een roterende trommel, waarin

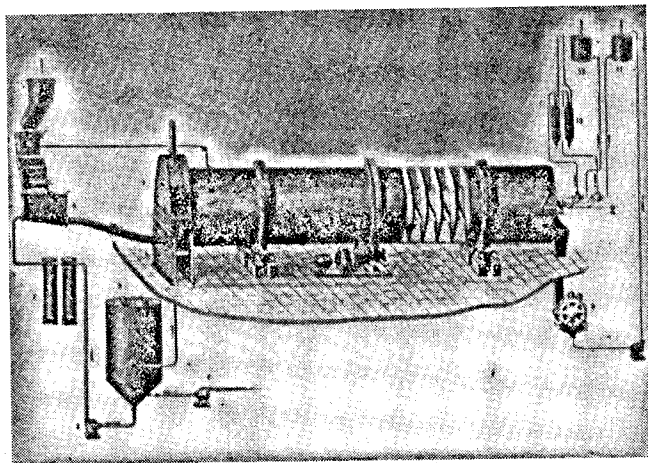


Fig. 2. R.T. continue diffusie.

een vernuftig geconstrueerde dubbele spiraal is aangebracht, waardoor de bietensnijdsels en het water (sap) op een dusdanige wijze in tegenstroom met elkaar geleid worden, dat de verblijfstijd van de snijdsels tweemaal zo lang is als die van het sap. De trommel bezit 30 compartimenten en maakt 23—25 omwentelingen per uur. Bij het transport door de achtereenvolgende compartimenten worden de uit te logen snijdsels door zeefplaten gescheiden van het sap.

De snijdsel- en watertoevoer aan de tegenovergestelde einden van de trommel worden automatisch geregeld. De gewenste extractie-temperatuur wordt verkregen door de bietensnijdsels vóór het binnentreden in de trommel te verwarmen met behulp van warmte-uitwisselaars tot ca. 90° C verhit sap in een circulatie-systeem.

Bij de Duitse Hildebrandt-diffusie-toren⁴⁾ is sprake van een continue diffuseur zonder compartimenten. Het apparaat bestaat uit een verticale cylinder, waarin een zeer langzaam draaiende geperforeerde transportschroef de uit te logen bietensnijdsels van beneden naar boven transporteert in tegenstroom met het boven

in de toren toegevoegde diffusiewater. De snijdsels worden aangevoerd door een kleinere transportschroef, die zich bevindt in de holle as van de grote schroef en wel van boven naar beneden. Bij de laatste verbeterde constructie van de diffusie-toren worden de bietensnijdsels tezamen met verwarmd sap direct onder in de diffusie-toren gepompt. Tegenhouders zijn bevestigd aan de cylinderwand teneinde het verticale snijdseltransport te bevorderen.

Ook bij deze continue diffuseur worden de snijdsels buiten het apparaat verwarmd of wel door directe verhitting met lage druk stoom of door een circulatiesysteem met heet sap. Zo nodig, kan door de tegenhouders ook nog stoom direct in het apparaat geleid worden. Een temperatuur van 70—72° C wordt in deze diffusietoren aangehouden. De diffusietijd bedraagt ca. 50 minuten. Het suikerverlies in pulp en drukwater bij een sapaf trek van 120 % op biet bedraagt 0.3—0.4 %.

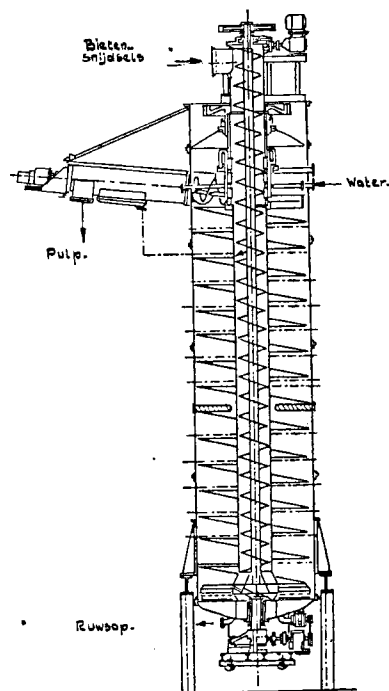


Fig. 3. Toren-diffusie „Hildebrandt“.

Deze Duitse diffusie-toren, die het voordeel heeft slechts weinig vloeroppervlak in te nemen, bevindt zich nog in verdere ontwikkeling.

Een nadeel van de continue werkwijze is de slechtere kwaliteit van de natte pulp. De pulp heeft namelijk een aanzienlijke waarde als veevoeder. Door het transport van de snijdsels door de continue apparatuur heen, hebben deze veel meer te lijden dan bij de diffusie-batterij. De compartimenten van een continue-diffusie hebben veel meer ledige ruimte dan het geval is bij de cellen van een diffusie-batterij die geheel gevuld zijn met snijdsels. Deze ledige ruimte kan een microbiologische aantasting van de bietensnijdsels veroorzaken, waardoor een verlaging van de pH optreedt met suikerverlies als gevolg. De natte pulp van de continue diffuseurs is dan ook minder blank van kleur en van een slappere consistentie dan de pulp van een Robert diffusie-batterij. Indien deze pulp direct geperst en gedroogd wordt, is dit geen bezwaar, doch waar in Nederland een belangrijk afzetgebied bestaat voor natte pulp die geënsileerd

wordt, heeft de continue diffusie-werkwijze in ons land nog geen ingang in de suikerindustrie gevonden, niettegenstaande de verschillende voordelen die aan het continue proces verbonden zijn.

Het is mogelijk dat het door *Waterman* ontwikkelde koude diffusie-proces onder toevoeging van SO_2 , waarmee in de semi-technische installatie van het Chemisch-Technisch Laboratorium te Delft interessante resultaten verkregen werden, een verbetering in de pulp-kwaliteit van de continue diffuseurs kan brengen ⁵⁾.

De eerste carbonatatie in de bietsuikerindustrie.

Het met het diffusie-proces gewonnen ruwsap moet voordat het geconcentreerd kan worden in de verdamping, eerst gezuiverd worden. Het ruwsap bevat op 100 delen droge stof 88—90 delen saccharose, afhankelijk van het verwerkte bietenmateriaal en de sapwinning. De 10—12 delen niet-saccharose bestaan in hoofdzaak uit invertsuiker, zwakke anorganische en organische zuren zoals fosforzuur, oxaalzuur, aminozuren, verder amiden, eiwitten en pectinestoffen. Deze laatste twee stoffen zijn in kolloïdale oplossing in het ruwsap aanwezig.

In de suikerindustrie geschiedt de sapzuivering met kalk en koolzuur, waarbij 3 fundamentele bewerkingen onderscheiden moeten worden.

1. *Voorkalking* met 0.2—0.3 % CaO , in de vorm van kalkmelk tot een pH van 10.8—11.0. De in het ruwsap aanwezige zuren worden hierdoor geneutraliseerd, er ontstaan onoplosbare kalkzouten, de kolloïdale stoffen worden neergeslagen. Door een langzame toevoeging van de kalkmelk vindt volgens *Dedek* ⁶⁾ een ionenuitwisseling plaats tussen de Ca -ionen, afkomstig van de kalkmelk en de Na - en K -ionen van de kolloïden, waardoor het neerslag minder gehydrateerd is en later beter afgefilterd kan worden. Verder treedt bij de voorkalking een „stabilisatie” van de neergeslagen kolloïden op, zodat de later toegevoegde overmaat kalk minder peptiserend werkt.

2. *Hoofdkalking* met 1—1.5 % CaO in vaste vorm bij een temperatuur van 90° C.

Hierdoor vinden vernietigingsreacties plaats o.a. de afbraak van invertsuiker en de verzeping van amiden, waardoor het suikersap stabiler gemaakt wordt tegen de verdere processen: het verdampen bij hoge temperatuur en de kristallisatie.

Voor de eigenlijke sapzuivering, in het bijzonder wat betreft het neerslaan van de kolloïdaal opgeloste stoffen, zou de hoeveelheid kalk van de voorkalking voldoende kunnen zijn. Het daarbij gevormde neerslag is echter moeilijk filterbaar, zodat de hoofdkalking ook als doel heeft door een overmaat kalk de voorwaarde te scheppen voor het vormen van „filteraid” voor de latere filtratie na de carbonatatie.

3. *Carbonatatie* door inleiding van CO_2 in het met kalk behandelde sap, met als doel de overmaat kalk neer te slaan als CaCO_3 , waarbij tevens een chemische en fysische zuivering van het suikersap plaats vindt. Hierbij ontstaat ook een goed filterbaar neerslag. Deze bewerking dient in 2 trappen te geschieden, nl. de 1ste en 2de carbonatatie, ieder gevolgd door een filtratie. Dit is noodzakelijk omdat de maximale verwijdering van de niet-suikers bij een andere pH plaats vindt dan die van de resterende Ca -ionen.

Er bestaan van deze 3 hoofdbewerkingen voor de ruwsapzuivering vele varianten ⁷⁾.

De voorkalking kan geschieden met een pH pauze (*Spengler*) of progressief (*Dedek*) of wel men kan sap met een hogere kalkconcentratie terugleiden naar sap met een lagere kalkconcentratie, waardoor een minimum aan plaatselijke overconcentratie van CaO wordt verkregen (*Brieghel-Müller*).

Het is mogelijk om de hoofdkalking en de eerste carbonatatie simultaan uit te voeren, zoals in Amerika o.a. met het Dorr-systeem gedaan wordt.

Men kan een deel van het gekalkte sap of wel het ongefiltreerde gecarbonateerde sap leiden naar het ruwsap.

Wij zullen ons beperken tot de werkwijze met een separate hoofdkalking en carbonatatie, zoals in de meeste Europese suikerfabrieken toegepast wordt. In het bijzonder zal de eerste carbonatatie besproken worden, omdat het vooral bij dit proces een principieel verschil uitmaakt of deze ladingsgewijze dan wel continu uitgevoerd wordt.

De ladingsgewijze carbonatatie.

Fig. 4 geeft een vereenvoudigde schematische voorstelling van de merkwaardige verschijnselen, welke optreden bij de carbonatatie van kalk-suikeroplossingen.

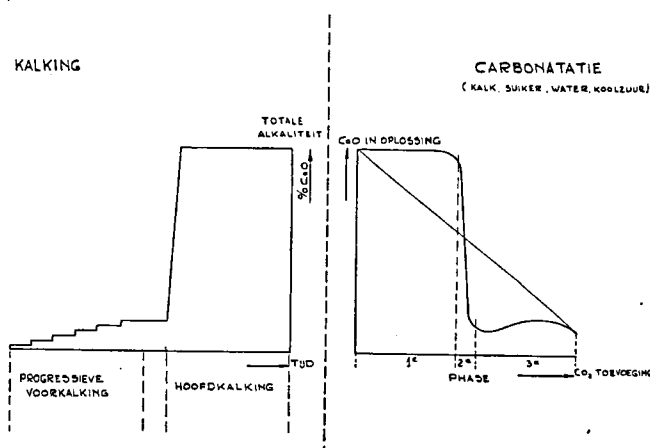


Fig. 4. Schematische voorstelling van de verschijnselen, welke optreden bij de kalking en de carbonatatie van kalk-suikeroplossingen.

In de linkerhelft van de voorstelling wordt het verloop van de voor- en hoofdkalking weergegeven.

De rechterhelft is de kromme volgens *Aten-van Ginneken*, waarin 3 fasen zijn te onderscheiden.

1e fase:

de deels aan suiker gebonden kalk wordt niet direct door de CO_2 als CaCO_3 neergeslagen.

De CaCO_3 blijft opgelost in het sap onder vorming van oplosbare complexe verbindingen, waarvan de samenstelling niet met zekerheid bekend is.

2e fase:

indien ongeveer de helft van de ter neutralisatie nodige CO_2 is toegevoegd, wordt zeer snel een gelatineus neerslag gevormd.

De alcaliteit van het filtraat daalt belangrijk onder de alcaliteit, welke zou corresponderen met de hoeveelheid toegevoegde CO_2 . Dit toont aan, dat meer CaO gebonden is dan in de vorm van CaCO_3 . Aan gezien ook de polarisatie van het filtraat gedaald is,

bewijst dit dat de saccharose een deel van dit neerslag uitmaakt. In deze phase treedt een schuimvorming op.

3e phase:

door verdere CO_2 inleiding heeft in plaats van een reactie met de CaO in oplossing een reactie van het CO_2 met het neerslag plaats. De alkaliteit daalt hierbij zeer langzaam. Zelfs treedt in deze phase een abnormaal verschijnsel op, namelijk het tijdelijk stijgen van de alkaliteit, niettegenstaande steeds CO_2 ingeleid wordt.

De optimale eind-alkaliteit van het gefiltreerde eerste carbonatatie-sap bedraagt 0.08—1.0 % CaO . De pH is ongeveer 10.8.

De karakteristieke eigenschappen van de ladingsgewijze carbonatatie zijn:

1. De vorming van het neerslag vindt zeer snel plaats bij een hoge pH en een hoge Ca - en CO_3 -ionen-concentratie. Het resultaat hiervan is een zeer fijn neerslag dat minder snel zal decanteren resp. filtreren. De toepassing van clarifiers en continue filters is daardoor niet goed mogelijk. Het fijne neerslag heeft een groot oppervlak waardoor de fysische zuivering, bestaande uit een adsorptie van niet-suikers en kleurstoffen zeer effectief is.
2. In het neerslag is vaak nog suiker in gebonden vorm aanwezig. Deze suiker is bij het uitwassen (afzoeten) van de bij de filtratie verkregen filterkoek, moeilijk te verwijderen.
3. Er treedt een hinderlijke schuimvorming tijdens het carbonateren op, die tot suikerverliezen aanleiding kan geven.

De ladingsgewijze eerste carbonatatie geschiedt gewoonlijk in 4 of meer aparte carbonatatieketels waarin het gekalkte sap een niveau heeft van ca. 2 meter hoogte. Met het oog op het schuimen bevindt zich daarboven een stijghoogte van ca. 4 meter. Het koolzuurgas wordt door speciale gasdistributeurs in het sap geleid met het oog op een goede gasverdeling en het voorkomen van verstoppingen door incrustaties (fig. 5).

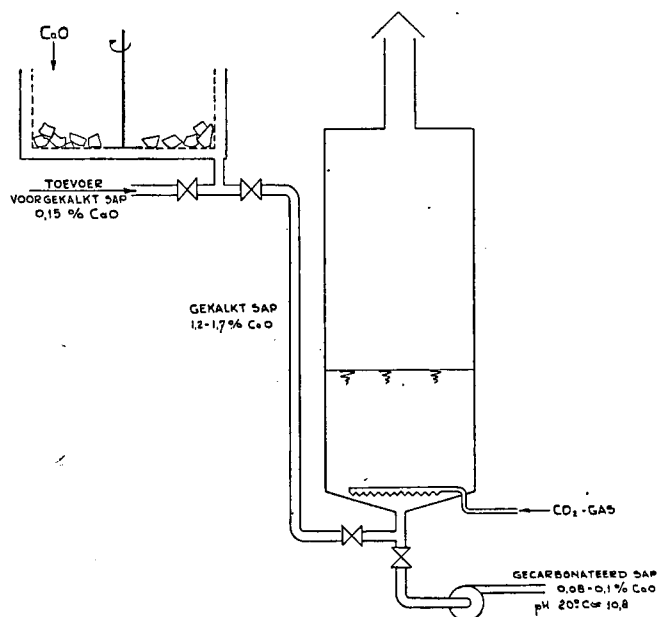


Fig. 5. Ladingsgewijze hoofdkalking en eerste carbonatatie.

Normaal loopt in een van de ketels het gekalkte ruwsap in, in een of twee van de volgende ketels wordt gecarbonateerd, de daarop volgende ketel wordt leeggepompt naar het filterstation.

Het koolzuurgas wordt verkregen door het branden in kalkovens van minerale kalksteen met 8—12 % cokes. Het gas heeft een CO_2 -gehalte van 30—35 %.

De continue carbonatatie.

Indien wij aannemen dat het mogelijk is om door een intensieve menging de massa in de carbonatatieketel homogeen te houden, dan zal het toegevoerde gekalkte ruwsap met 1.0—1.5 % CaO ogenblikkelijk verdund worden tot 0.08—0.10 % CaO , zijnde de optimale eindalkaliteit van het gefiltreerde eerste carbonatatiesap (fig. 6).

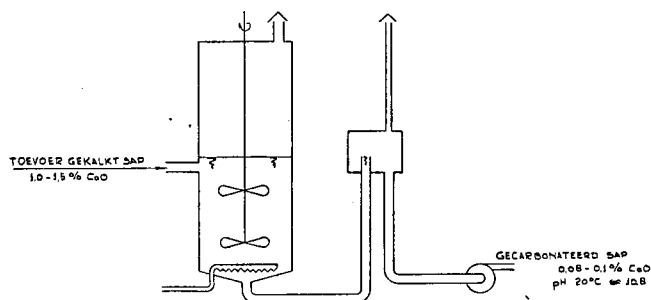


Fig. 6. Continue carbonatatie in één trap.

Het bij de ladingsgewijze carbonatatie besproken traject wordt dus principieel niet doorlopen, zodat de vorming van het neerslag niet plotseling doch geleidelijk plaats vindt. Bij een zelfde carbonatatielijd zal dus bij de continue werkwijze deze gehele tijd beschikbaar zijn voor de vorming, doch vooral voor de aangroeiing van de CaCO_3 -kernen, die steeds in het reservoir aanwezig zijn.

Bovendien vindt de bewerking plaats in een milieu met lage Ca -ionen concentratie en met lage pH, zodat ook de dissociatie van CO_2 tot CO_3 -ionen geringer is. De oververzadiging van CaCO_3 zal dus aanzienlijk minder zijn, zodat ook hierdoor minder spontaan CaCO_3 , dat als fijne kristallen in het sap zal blijven, gevormd wordt.

Een gevolg van deze werkwijze is, dat het neerslag beter zal bezinken en sneller zal filtreren, zodat of wel continue indikking en filtratie over trommelfilters mogelijk zijn, dan wel in de hoofdkalking met een geringe kalktoevoeging volstaan kan worden en toch een zelfde filtratiesnelheid behouden kan worden met minder filtermedium dan voor een batch-carbonatatie noodzakelijk is. Dit kan een verlaging van de totale kalkzetting van 1.5 tot 1.0 à 1.1 % geven, hetgeen voor een suikerfabriek een belangrijke besparing aan kalksteen, cokes, filterdoeken en arbeid aan de filterpersen betekent.

Hiertegenover staat, dat het grovere neerslag een minder gunstige zuivering door adsorptie aan het CaCO_3 zal geven, zodat de niet-suiker- en kleurstoffenverwijdering minder effectief kan zijn.

De hinderlijke schuimvorming van de batch-carbonatatie wordt ook bij de continue werkwijze in één reservoir vermeden.

Een bezwaar van de uitvoering van de continue carbonatatie in één reservoir is, dat door de geringe zuurgraad de reactie van het koolzuurgas weinig effectief is. Het koolzuur-rendement is dus laag,

waardoor het gevaar kan bestaan dat een tekort aan koolzuurgas ontstaat. Het is daarom noodzakelijk om de reactie in 2, 3 of 4 in serie geschakelde ketels uit te voeren (fig. 7).

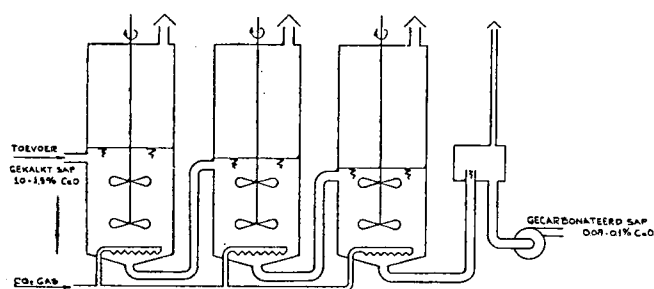


Fig. 7. Continue le carbonatatie in meer trappen.

Hierdoor wordt in de eerste ketels een goed CO_2 -rendement verkregen en alleen in de laatste ketel met een lage alcaliteit een slecht rendement. Nu is echter in de eerste ketels de alcaliteit belangrijk hoger dan wanneer in één ketel gecarbonateerd wordt, zodat min of meer de ongunstige phase van de ladingsgewijze carbonatatie doorlopen wordt.

Een methode welke dit bezwaar niet heeft en het mogelijk maakt om in één ketel met alle eerder genoemde voordelen en toch met goed CO_2 -rendement te carbonateren is de continue carbonatatie met mammoth pijpen volgens het syseem C. M. Asselbergs (fig. 8). Bij deze werkwijze wordt het

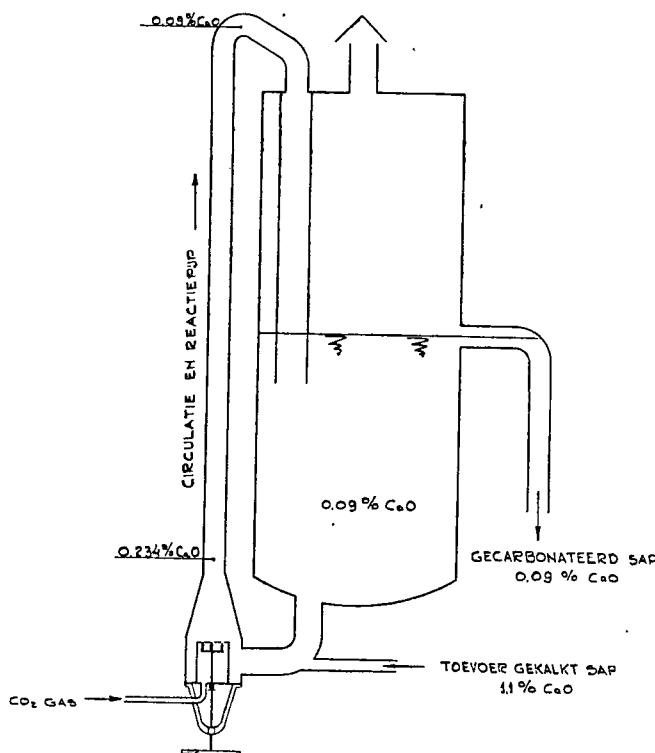


Fig. 8. Continue le carbonatatie met mammoth pijpen (systeem C. M. Asselbergs).

ingevoerde gekalkte sap direct gemengd met 5—7-voudige hoeveelheid circulatiesap. Het koolzuurgas wordt door een speciale gasverdeler onder in de mammoth-pijp geleid, waardoor een goede circulatie en menging verkregen wordt zonder dat een pomp of roerwerk noodzakelijk is.

De gewenste eind-alcaliteit van het carbonatatiesap

wordt bereikt aan het einde van de ca. 12 meter lange mammoth-pijp. Het sap circuleert via een binnenbuis, die tot onder het sapniveau van de carbonatatieketel doorloopt.

Het circuleren van ongefiltreerd carbonatatiesap veroorzaakt een kernvorming met eerder neergeslagen CaCO_3 -deeltjes, waarop het nog neer te slaan CaCO_3 gemakkelijk kan kristalliseren zonder dat nieuwe fijne kernen gevormd worden.

Uit de in de fig. 8 vermelde, gemeten, alcaliteiten volgt dat het circulatieveelvoud in dit geval 6 is. Door de reactie van de CO_2 in de mammoth daalt de alcaliteit van 0.234 % tot 0.090 % CaO . Met deze werkwijze wordt een uitzonderlijk hoog koolzuurgasrendement bereikt van 85—90 %.

Door de goede menging en circulatie wordt een vlot filtreerbaar neerslag verkregen, dat ook goed afgezoet kan worden tot een minimum suikergehalte in de filterkoek.

Het is duidelijk dat een neerslag met goede sedimentatie- en filtratie-eigenschappen ook verkregen kan worden door kalk en koolzuur simultaan en continu aan het ruwsap toe te voegen, omdat dan ook steeds een lage pH en een geringe oververzadiging heersen. Voor de chemische en fysische sapzuivering geldt dan echter niet alleen het eerder beschreven bezwaar van een minder effectieve nietsuiker-verwijdering, maar vooral dat de eerder genoemde destructiereacties tijdens de separate kalking niet hebben plaats gevonden. Hierdoor blijven verschillende stoffen in het sap, die dan daarna bij de rigoreuze warmtebehandeling in de drukverdamping gedestruerd worden en aanleiding geven tot kleurvorming en onoplosbare kalkzouten. Alleen wanneer een ruwsap verwerkt wordt dat wat zijn niet-suikerskwaliteit betreft voldoende thermostabiel is, of wel wanneer zeer veel waarde gehecht wordt aan de toepassing van continue filters, heeft het zin om de sapzuivering met kalk en koolzuur simultaan en continu te doen.

Breda, Juni 1953.

Discussie.

Dr. Ir. A. Klinkenberg vraagt naar de herkomst van de formules betreffende het rendement van de diffusie-batterij volgens Robert en van de continue diffusie.

Antwoord:

De literatuuropgave zal per brief gegeven worden en zal in de publicatie van dit symposium worden vermeld.

Dr. F. M. Muller vraagt:

Hoe werkt het toevoermecanisme van de snijdsels en het afvoermecanisme van de pulp bij de diffusie-toren.

Antwoord:

Volgens fig. 3 worden de snijdsels van boven naar beneden ingevoerd door de centrale schroef. Bij een nieuwere uitvoering van de toren, worden de snijdsels met circulerend warm ruwsap onder in de toren, boven de zeefplaat, gepompt. De pulp wordt door de grote extractieschroef zijdelings boven uit de toren geleid.

Overigens is toren-diffusie wat betreft de constructie nog steeds in verdere ontwikkeling.

Prof. Dr. Ir. H. A. Leniger vraagt:

Is de één-traps-carbonatatie ook niet ongunstig door de mogelijkheid van kortsluiting tussen voeding en afvoer? Wat dit betreft is de apparatuur met de mammothpomp gunstiger.

Antwoord:

Inderdaad is bij de één-traps-carbonatatie de spreiding van de verblijftijd belangrijk ongunstiger dan bij de meertrappen-carbonatatie of bij de mammothpijpen.

W. R. van Wijk merkt op:

In het carbonatatie-systeem Asselbergs is de eindalcaliteit van het sap reeds bereikt boven in de mammothpijp. In de voordracht is gezegd dat het sap 6 à 8 maal rondgeleid wordt alvorens af te stromen. Het is uit de opstelling volgens het ver- toonde lichtbeeld niet direct in te zien, dat dit rondleiden nood- zakelijk is.

Antwoord:

Zonder circulatie met behulp van de mammothpijpen zou het gehele carbonatatie-proces zich daarin moeten afspelen. Hierbij zouden de eigenschappen van de discontinue carbonatatie op- treden, welke wij juist willen vermijden. Ook zou het proces moeilijker op een juiste eind-alcaliteit te regelen zijn.

Ing. B. de Goede vraagt:

Is door het verkrijgen van een goed CO₂-rendement bij de carbonatatie de fijnheid van de gasverdeling van belang en moet de mammothpomp ook gezien worden als een instrument om mede een zeer fijne gasverdeling te verkrijgen?

Antwoord:

De lengte van de mammothpijp van ca. 12 meter en de

binnenpijp, die onder het sapniveau van de carbonatatie-ketel uitmondt, werkt zeker een goede gas-adsorptie in de hand. Ook door de bijzondere constructie van de koolzuurverdeler, be- staande uit een geperforeerde plaat, waarin punten steken, wordt een fijne gasverdeling onder in de pijp verkregen.

Dr. C. P. van Dijk merkt op:

Is het, gegeven de grafische voorstelling van de carbonatatie volgens *Aten* en *van Ginneken*, niet mogelijk om volgens een tweetraps-systeem op 2 condities te werken?

1. Op het bovenste horizontale stuk van de kromme, waarbij geen kern- en schuimvorming optreedt, gepaard met een hoog CO₂-rendement.
2. Op het lage stuk van de kromme, na het overgangsgebied, waar ook geen schuimvorming mogelijk is. Wel is schuim- vorming mogelijk als de verbindingspijp direct in het tweede vat uitmondt en terugdiffusie optreedt.

Antwoord:

Theoretisch zou dit uitvoerbaar zijn, hoewel de regelbaarheid van dit tweetraps-systeem wel moeilijk zou zijn. De hoofdzaak is echter, dat het niet alleen van belang is om de schuimperiode te ontwijken, doch dat een essentieel punt van de continue carbonatatie in één trap is, dat steeds in het lage gedeelte van de carbonatatie-kromme wordt gewerkt, waar een lage Ca- en CO₃-ionenconcentratie bestaat.

- 1) *Siline, P. M.*, V Congrès Int. des Industries Agricoles Scheveningen. Vol. 1, 534 (1937).
- 2) *Rodgers, T.*, Second Technical Conference British Sugar Corp. (1949).

- 3) *Smet, A.*, Sugar 43, 28 (June 1948).
- 4) *Breitung, H.*, Zucker 6, 344 (1953).
- 5) *Waterman, H. I.* en *Asselbergs, C. J.*, Sugar 46, 35 (Oct. 1951).
- 6) *Dedek, J.*, Sugar 46, 21 (May 1951).
- 7) *Becker, D.*, Zucker 5, 45, 68 en 383 (1952).

Het zoutwinningsproces bij de Koninklijke Nederlandse Zoutindustrie

door D. J. Gerritsen

661.42(492)

In het Oosten van ons land bevindt zich op een diepte van ca. 400 meter een ongeveer 50 meter dikke zoutlaag. Exploitatie daarvan is in beginsel op twee manieren mogelijk, nl. door:

1. *Mijnbedrijf* (maken van een schacht en omhoogbrengen van het zout met mechanische transportmiddelen)
2. *Pekelwinning* (gevolgd door indampen van deze pek). (Het zout wordt onder de grond opgelost in water, dat bovengronds weer van het zout moet worden gescheiden. Water doet dus dienst als transportmiddel, waarvoor geldt dat de aanleg van de transportweg, het laden en het vervoer goedkoop zijn, maar het lossen, het verdampen nl., de enige zeer dure bewerking is.)

In Hengelo, waar thans de gehele zoutproductie van de K.N.Z. is geconcentreerd, wordt de tweede methode gevolgd. Het oplossen en omhoogbrengen vormt de eerste fase van ons proces, de z.g. *pekwinning*.

Deze pek bevat Mg en Ca en moet worden onthard. Deze bewerking is de tweede fase, de z.g. *pekzuivering*.

De laatste fase, de afscheiding van het zout uit de gezuiverde pek, omvat nu het verdampen, centrifugeren en drogen.

Elk dezer fasen van het proces zal hieronder worden beschouwd uit een oogpunt van de keuze tussen continue, semi-continue en discontinue uitvoeringsvorm.

I. PEKELWINNING.

Bij de eerste fase zal blijken, dat wij „reactoren” bezitten die voortdurend uitdijen en waarvan het constructiemateriaal waaruit de wand bestaat tevens de voornaamste reactiecomponent is.

Verder dat de roering geschiedt door convectie, welke nu eens niet wordt veroorzaakt door tempera- tuurverschillen, maar door een concentratiegradient loodrecht op de wand, en tenslotte, dat wij Mg(OH)₂ neerslaan in tegenstroom in twee trappen, de ene trap discontinu in een tank, de andere trap semi- continu in de reeds genoemde reactoren.

Maar nog niemand heeft ooit deze reactoren van binnen of van buiten kunnen bekijken. De inhoud is bekend, maar omtrent de vorm bestaan alleen maar hypothesen.

Het zal wel niet verwonderen, dat wij voor der- gelijke systemen nog geen betrouwbare berekeningen hebben kunnen uitvoeren.

De genoemde „uitdijende reactoren” zijn onze „boorgaten” waarvan het ontstaan in fig. 1 schema- tisch is weergegeven. Door de binnenste buis gaat water omlaag, door de buitenste komt pek om- hoog. Het is natuurlijk de bedoeling een zeer gecon-

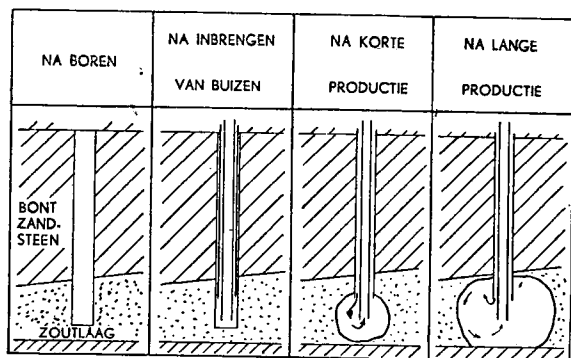


Fig. 1. Het ontstaan der „boorgaten”.

centreerde pekkel te krijgen om de indampkosten per ton zout laag te houden. In het begin zal men dus, omdat het zoutoppervlak in het boorgat nog zeer gering is, met een kleine watertoevoer werken. Naarmate echter het boorgat groter wordt, zal ook de productiecapaciteit toenemen.

Beschouwen we het in het boorgat plaatsvindende proces nader (fig. 2).

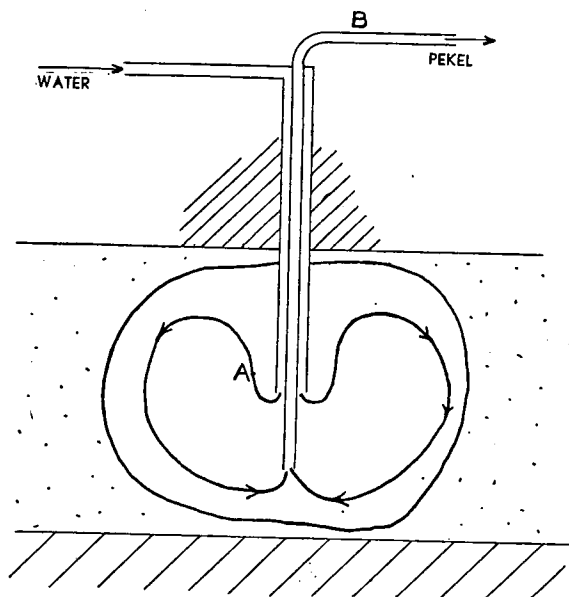


Fig. 2. Het in het boorgat plaatsvindende proces.

Het water zal in de reeds aanwezige pekkel opstijgen en ongeveer langs de geschetste weg geleidelijk zout opnemen. Verwaarlozen we nu even het groter worden van het boorgat, dan zien we de zoutconcentratie op de weg van ingang naar uitgang toenemen, hetgeen een kenmerk is van een continu-proces.

Houden we echter wél rekening met het groter worden van het boorgat, dan valt op te merken, dat het punt A, toen het boorgat nog zeer klein was, in de zoutlaag lag. Toen de wand van het boorgat het punt A juist was gepasseerd, lag A in de reeds tamelijk geconcentreerde pekkelstroom. Bij de situatie die in fig. 2 is getekend, is A echter in de opwaartse stroom gekomen, waar de concentratie nog zeer laag is.

Deze verandering van de concentratie met de tijd op één bepaalde plaats is nu een kenmerk van een discontinu proces.

Inderdaad is nu het proces semi-continu, want er wordt water in een continue stroom toegevoegd en een continue pekkelstroom uit het boorgat verkregen, maar op lange termijn bekeken, wordt het zout toch ladingsgewijze opgelost, waarbij de grootte van deze „batch” wordt bepaald door bepaalde maximaal toelaatbare afmetingen van de boorgaten.

Een volledig continu proces is niet mogelijk, maar we kunnen ons natuurlijk wel afvragen of inplaats van de gevolgde semi-continue uitvoering een volledig discontinue methode voordelen kan geven. (Vullen van een boorgat met water, concentratie laten oplopen tot bijv. 300 g/liter, daarna ledigen).

De oplossnelheid zal in dat geval afnemen met de tijd (fig. 3 lijn a). In de tijd t lost dan een hoeveelheid zout op, voorgesteld door het gearceerde deel. Als we de tijden voor vullen en ledigen buiten beschouwing laten is dit dus tevens de zoutproductie van het boorgat in de tijd t .

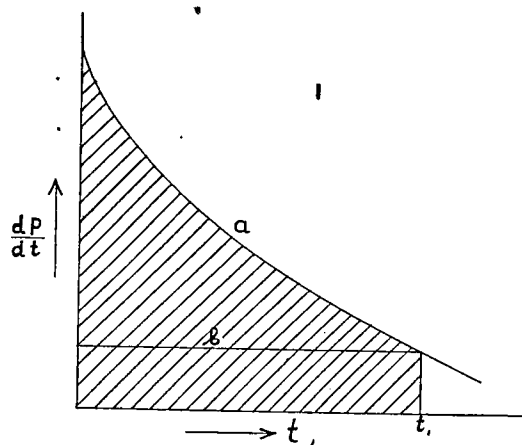


Fig. 3. De oplossnelheid als functie van de tijd.

Zouden we echter in hetzelfde boorgat het zout semi-continu winnen en daarbij de eis stellen van een zelfde zoutconcentratie van de gewonnen pekkel als in het batchproces, dan zouden we voortdurend te doen hebben met de constante oplossnelheid, weergegeven door de lijn b, en de productie van het boorgat zou voorgesteld worden door de rechthoek tussen de lijn b en de abscis. Bij deze redenering hebben we voor beide uitvoeringsvormen ideale menging in het boorgat verondersteld. Op zijn minst echter toont

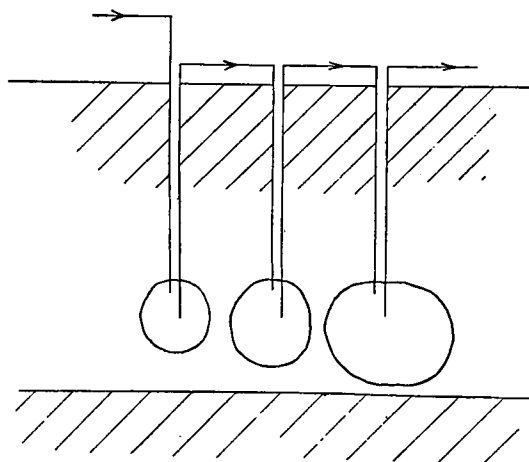


Fig. 4. Serieschakeling van de boorgaten.

deze redenering aan, dat — zolang de tijden voor vullen en ledigen niet in rekening worden gebracht — het discontinue proces een grotere productie zou kunnen geven dan het semi-continue.

Nu is het bekend, dat dit nadeel van een continu proces kan worden ondervangen door serieschakeling van reactoren. Deze serieschakeling wordt door de K.N.Z. inderdaad op de boorgaten toegepast, hetgeen in fig. 4 schematisch is weergegeven.

In fig. 5 nu is op 3 boorgaten toegepast wat in fig. 3 voor één boorgat werd gedaan.

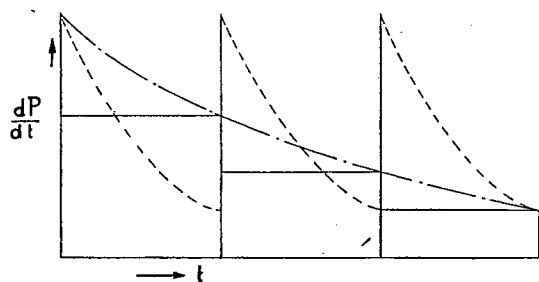


Fig. 5. De oplossnelheid als functie van de tijd voor drie boorgaten.

Indien men de drie boorgaten discontinu laat werken krijgt men als productie de oppervlakken onder de drie stippellijnen (opgeteld is dit het oppervlak onder de streep-punt-lijn). De productie bij continue werkwijze in de drie in serie geschakelde boorgaten wordt gegeven door de drie rechthoeken.

Nu is het bekend, dat — zelfs bij het verwaarlozen van de tijden voor vullen en ledigen en voor reactoren die zich gedragen als ideale mixers — het genoemde nadeel theoretisch verdwijnt bij een oneindig aantal trappen, praktisch echter reeds bij 3—5 trappen.

Bij het aantal boorgaten dat de K.N.Z. in bedrijf heeft is deze serieschakeling gemakkelijk te verwezenlijken. Daar komt nog bij, dat zowel door de aard van de stroming in één boorgat als door het ondergrondse doorstrómen van reeksen boorgaten, die onderling contact hebben, de werkelijkheid misschien veel dichterbij ligt bij de „buisreactor” of „propstroming” dan bij een serie ideale mixers. Het mogelijk voordeel van de discontinue werkwijze is dus waarschijnlijk reeds door serieschakeling van minder dan 3—5 reactoren toch bereikt.

Bovendien echter heeft de discontinue werkwijze de volgende voor de hand liggende nadelen:

1. Tijdens vullen en ledigen lost in elk geval minder zout op dan wanneer het gat geheel gevuld blijft.
2. Om de tijd voor deze bewerkingen zo kort mogelijk te maken, zou men wijdere buizen moeten gebruiken, hetgeen hogere investering vereist, ook voor het boren zelf (men moet immers ook een wijder gat boren). Doet men dit niet, dan zal het boorgat tijdens het leegpompen niet meer pekels kunnen leveren dan bij het continue proces. Terwijl het verzadigen plaats vindt moet de pekellevering dus door een ander boorgat worden overgenomen, zodat men vervalt in een groter aantal boringen.

3. Bediening, hoewel zeer gering, kan slechts toenemen.

Samenvattend kan men zeggen, dat de discontinue werkwijze waarschijnlijk niet goedkoper zal zijn.

Om dit zeker te weten, zou men van elke uitvoeringsvorm een kostprijsberekening moeten maken, maar daarvoor zijn een aantal bedrijfs- en proefgegevens nodig, waarvan het verzamelen reeds vrij kostbaar zal zijn. Men zal daarom liever eerst nagaan of er praktische bezwaren bestaan tegen een discontinue uitvoering. Immers in dat geval behoeft men aan het verzamelen van procesgegevens niet eens te beginnen.

Nu blijkt, dat we voor de discontinue werkwijze al direct op bezwaren stuiten, als we ons bezinnen op de praktische uitvoering.

Twee methodes zijn denkbaar:

1. De pekels met perslucht uit het boorgat drukken.

Dit eist 40—45 ata druk. De energie voor het overwinnen van het hydrostatische drukverschil wordt een veelvoud van de huidige. Bovendien zou in de pekels lucht oplossen, welke in de opstijgende stroom weer ontwijkt. Dit geeft energieverlies, maar bovendien schuimen en corrosie (pekels + lucht!).

2. De pekels door water verdringen.

Daarvoor is echter nodig, dat het water bovenin wordt gebracht, terwijl de pekels onderuit verdwijnt. Dit betekent, dat de pijpen moeten worden aangebracht op de wijze van fig. 6a i.p.v. op de wijze van fig. 6b. De plaatsing van de buizen

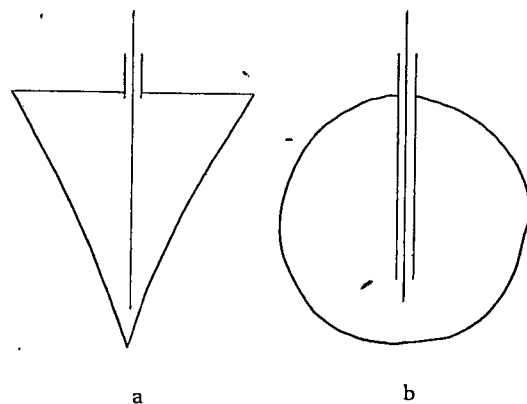


Fig. 6. De vorm der boorgaten bij verschillende wijzen van aanbrengen der pijpen (zeer overdreven geschematiseerd).

volgens 6a heeft als effect, dat de bovenlagen het eerst oplossen. Niet alleen zal men daardoor, vooral in het begin, meer bijzouten krijgen (men denke slechts aan Abraumalz), maar bovendien zal het boorgat een trompetvorm krijgen, welke tegenover een meer ronde of cilindrische vorm de volgende nadelen bezit:

- a. minder steile helling. Onoplosbare bestanddelen (CaSO_4 , steen) blijven er op liggen en vertragen het oplossen van zout.
- b. De maximaal toelaatbare diameter van het boorgat wordt eerder bereikt en de zoutproductie per „boring” wordt dus minder.

- c. Grote steenbrokken die vrijkomen door het oplossen van het omringende zout hebben bij het omlaagvallen meer kans de boorbuis te treffen en deze te vernielen.

Opgemerkt dient te worden, dat deze „technische” argumenten tenslotte ook tot „kosten” zijn terug te brengen.

Genoemde kwalitatieve argumenten vormen de reden, dat de K.N.Z. de discontinue pekewinning nooit diepgaand heeft onderzocht, dit te meer omdat het aandeel van de pekewinningskosten in de kostprijs van het zout zeer gering is.

Deze conclusie zal de echte wetenschapsmens waarschijnlijk niet geheel bevredigen.

Wanneer we echter verlangen, dat in deze voordrachten de realiteit wordt getoond, dan is het beter niet uitsluitend sprekende gevallen uit de praktijk te selecteren, waarin het voordeel van de ene methode boven de andere exact aantoonbaar is, maar ook gevallen waarin een oppervlakkige analyse van het probleem leidt tot de conclusie, dat de mathematische verwachting (winst $\times$ kans op winst) van het voordeel van een andere methode niet zal opwegen tegen de kosten om die methode serieus te onderzoeken.

De realiteit is nl. dikwijls dat het nodig is „to draw sufficient conclusions from insufficient data”.

II. PEKELZUIVERING.

De gewonnen pekkel bevat Ca- en Mg-ionen en moet dus, teneinde aankorstingen in de verdamper te voorkomen, worden onthard.

De klassieke kalk-soda-ontharding vraagt echter hoge uitgaven voor soda. Door de gelukkige omstandigheid dat het steenzout in de bodem van Twente een behoorlijk hoog sulfaatoverschot (t.o.v. Ca⁺⁺ en Mg⁺⁺) bevat, kunnen deze hoge soda-kosten op elegante wijze worden omzeild.

Fig. 7 geeft een zo eenvoudig mogelijk schema van het gehele bedrijf. In de z.g. 1ste bewerking worden ruwe pekkel, moederloog en kalk bijeengevoegd.

In de moederloog heeft zich het sulfaat reeds opgehoopt tot ca. 5 %, d.i. het maximaal toelaatbare gehalte, omdat anders met het zout Na₂SO₄ zou uitkristalliseren. Door vermenging van deze moederloog met de ruwe pekkel welke minder dan 0.5 % Na₂SO₄ bevat, wordt het Na₂SO₄-gehalte in de 1ste bewerking ca. 1.7 %. De ruwe pekkel is verzadigd met CaSO₄, waarvan nu een deel in dit milieu met zijn hogere SO₄-ionenconcentratie, zal neerslaan.

Ook de toegevoegde kalk zal met Na₂SO₄ wat CaSO₄ en NaOH geven.

Daar we CaSO₄ en Ca(OH)₂ als „Bodenkörper” hebben, geldt dus:

$$(Ca^{++}) \times (SO_4^{--}) = k_1 \text{ en } (Ca^{++}) \times (OH')^2 = k_2$$

en dus

$$\frac{(SO_4^{--})}{(OH')^2} = \text{constant}$$

Door de ophoping van SO₄⁻⁻-ionen hebben we dus in de vloeistof, die uit de eerste bewerking na afscheiding van Mg(OH)₂ en CaSO₄ resulteert, tevens een hoge OH'-ionenconcentratie bereikt.

In de z.g. tweede bewerking worden nu eerst rookgassen ingeblazen, (2 OH' + CO₂ → CO₃⁻⁻ + H₂O) hetgeen de CO₃⁻⁻ levert, waardoor de rest van het

Ca⁺⁺ neerslaat. Ca⁺⁺ en CO₃⁻⁻ zijn nu (toevallig) juist equivalent.

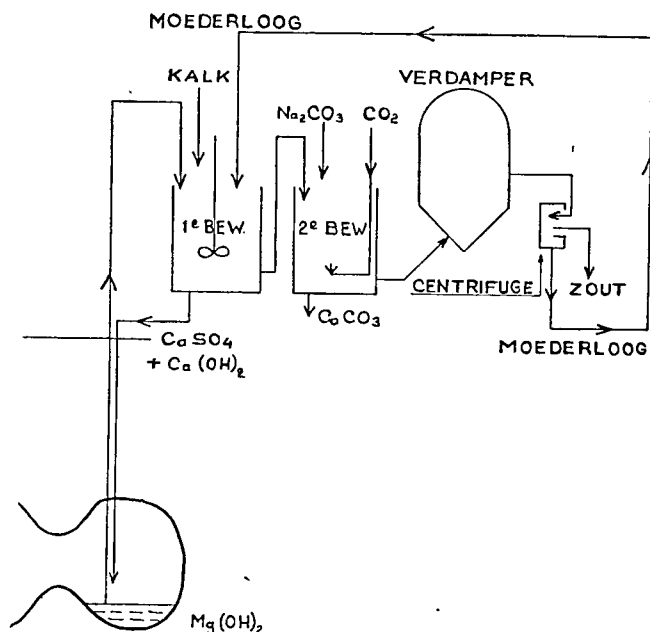


Fig. 7. Eenvoudig schema van het bedrijf.

Een eventuele extra toevoeging van soda dient slechts om het evenwicht $CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{++} + CO_3^{--}$ naar links te dringen.

Op te merken valt dat we op twee manieren soda hebben bespaard:

1. Door een deel van het CaSO₄ „uit te zouten”.
2. Door zelf soda te maken uit kalk, Na₂SO₄ en CO₂.

Bijkomstigheden van het proces zijn nog dat de Na₂SO₄-spiegel op peil wordt gehouden door uit een klein deel van de moederloog Na₂SO₄ · 10 aq uit te vriezen bij ca. —5° C en dat het bezinksel uit de eerste bewerking wordt teruggevoerd in het laatste boorgat van elke serie. Door een voldoende overmaat kalk in de eerste bewerking te gebruiken bevat het neerslag uit de eerste bewerking nog veel kalk en daardoor zijn de laatste boorgaten van elke serie zo sterk alkalisch geworden, dat het Mg daarin geheel of gedeeltelijk neerslaat. In feite hebben we dus een praecipitatie van het Mg met kalk in tegenstroom in twee trappen, waarbij de eerste trap het boorgat is.

Voor de eerste bewerking zijn nu 9 en voor de tweede bewerking 5 tanks nodig.

Wanneer men nu ziet, dat allerwegen voor dergelijke processen continue apparaten worden gebruikt (Dorr-thickeners, clary-flocculators, hydrotreaters, accelerators) dan vraagt men zich af waarom de K.N.Z. deze discontinue methode handhaaft. Hier-voor kunnen drie argumenten worden genoemd:

1. de bedieningskosten, waarvan men verwacht, dat zij voor een batch-proces nogal zullen gaan meertellen, vallen zeer mee.
2. Het „batch”-proces geeft een grote bedrijfszekerheid.

Bij een continu proces zal de bedrijfszekerheid veel kleiner zijn, omdat het Mg- en Ca-gehalte van de ruwe pekkel zo sterk wisselen.

De dosering nl. van het laatste boorgat van elke serie met kalk is uitermate moeilijk, omdat de verblijftijd hierin enige maanden bedraagt. Een onderdosering met kalk openbaart zich pas na lange tijd door het oplopen van het Mg-gehalte en men moet dan weer zeer lang overdoseren voordat dit gehalte weer voldoende is teruggelopen.

Tenzij men genoeg zou nemen met een grote overdosering (wat oneconomisch is, omdat een deel te eeuwig en dage in het boorgat achterblijft) kan men dus nooit op Mg-vrije pekkel rekenen. Een kleine hoeveelheid Mg in de eerste bewerking heeft nu echter grote invloed op de bezinksnelheid van het CaSO_4 (zie fig. 8) alsmede op het sedimentvolume (een hoog sedimentvolume betekent een groter Na_2SO_4 -verlies op dit punt, hetgeen gaat ten koste van het uitgevroren $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$, waarvoor de installatie toch in bedrijf moet zijn).

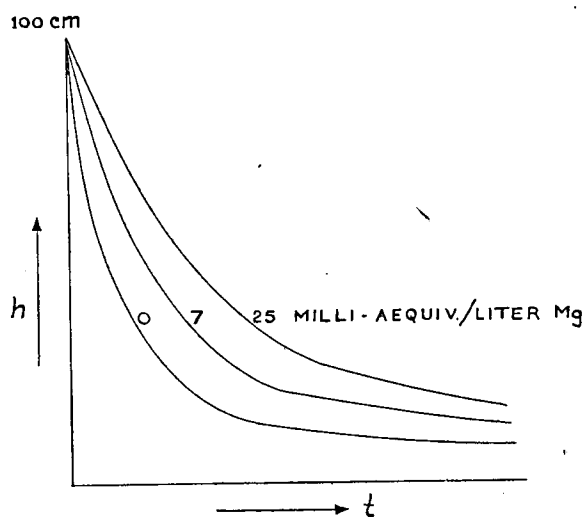


Fig. 8. De bezinksnelheid van het CaSO_4 .

Men moet nu of de capaciteit van de eerste bewerking instellen op de ongunstigste condities (waarvoor een deel van het voordeel van continu, nl. kleiner reactievolume, weer moet worden opgeofferd) of — zoals reeds eerder vermeld — een grote overmaat kalk gebruiken.

Men kan natuurlijk proberen van de nood een deugd te maken door het Mg niet in de boorgaten neer te slaan maar in een afzonderlijke bewerking boven de grond en het neergeslagen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ te verwerken tot een verkoopbaar product.

Deze verwerking van het $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is echter bij een productie van ca. 1 000 ton per jaar, waarom het hier gaat, niet rendabel uit te voeren.

3. Tenslotte de argumenten die men dikwijls pleegt aan te voeren in alle gevallen, dat een oude installatie niet vervangen wordt door een nieuwe, die eigenlijk goedkoper werkt.

Deze luiden:

- We kunnen geen nieuwe kopen, eerst moet de oude zijn afgeschreven.
- Waarom zouden we een nieuwe kopen? Hij werkt goedkoop, omdat hij helemaal is afgeschreven.

Deze tegenstrijdige argumenten zijn beide reëel, omdat het tenslotte altijd een nadeel betekent een installatie af te danken, die nog bruikbaar is.

Het al of niet afgeschreven zijn van de installatie doet er natuurlijk niets toe.

De genoemde paradoxale argumenten vloeien slechts voort uit het feit, dat de afschrijvingspolitiek niet reëel is. Is het bijv. gebruik de installatie in een vast aantal jaren af te schrijven, dan geven de kosten als functie van de productie het beeld van fig. 9.

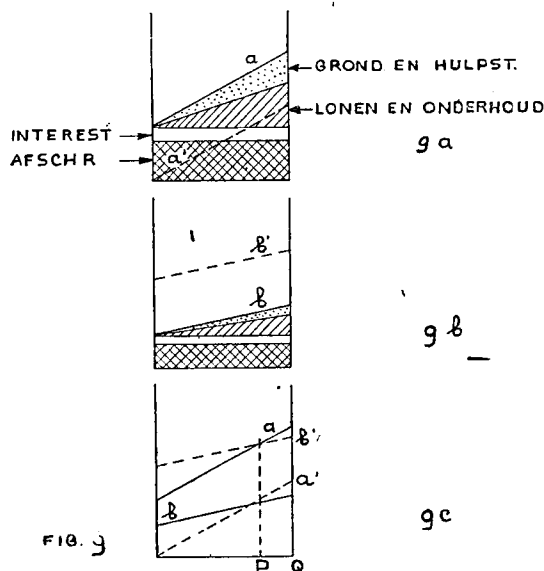


Fig. 9. De kosten als functie van de productie.

Laten we aannemen, dat voor de nieuwe installatie zowel de vaste als de variabele kosten lager zijn dan voor de oude (wat vaak het geval is).

Wanneer de oude installatie is afgeschreven maar nog normaal functioneert, daalt de kostenlijn van a naar a' . Is de oude installatie echter niet afgeschreven en vervangt men hem door een nieuwe, dan zal men de afschrijving van de oude nog enkele jaren op de nieuwe moeten laten drukken. De kosten van de nieuwe stijgen dan van b naar b' (zie fig. 9c).

In het gegeven voorbeeld is het boven de productie P voordeliger op het nieuwe proces over te schakelen, onverschillig of de oude installatie al of niet is afgeschreven.

Een dergelijke situatie doet zich zeer dikwijls voor, omdat het tijdstip van noodzakelijke vervanging (bijv. wegens totale slijtage) in werkelijkheid dikwijls veel later ligt dan het tijdstip waarop de installatie boekhoudkundig is afgeschreven.

Met deze realiteit zal men natuurlijk rekening houden.

Wij hebben juist de kosten als functie van de productie gekozen, omdat daaruit blijkt, dat productieuitbreiding een belangrijk argument voor de overgang van het een op het ander kan zijn.

Met de pekeldzuivering van de K.N.Z. is de situatie nu inderdaad zo, dat de maximum capaciteit van onze gehele fabriek niet ver boven het snijpunt ligt. Slechts een uitzonderlijk grote productiestijging, bijv. een verdubbeling van de huidige capaciteit van 500 000 ton per jaar zou een afdanken van de oude installatie kunnen motiveren.

Dat dit in Hengelo ooit zal gebeuren achten wij uitgesloten.

Bepaalt men nu bij de maximum capaciteit die in Hengelo mogelijk is de investering voor een continue installatie en de kostenverlaging die daardoor mogelijk

wordt, (kosten in dit geval exclusief afschrijving en interest) dan levert dit een zekere „pay-out time”.

Als een dergelijke „pay-out time” groter is dan voor andere voor de onderneming uitvoerbare projecten (en het voor investeringen beschikbare kapitaal gelimiteerd is), kan een verouderde installatie nog lang in bedrijf blijven, hetgeen dan echter economisch volkomen is verantwoord.

Los van de argumenten die gelden voor de K.N.Z. wil ik nog een factor noemen, waarmee men rekening moet houden.

Men kan nl. wel een installatie moderniseren, maar men moet dan ook over de mensen beschikken die haar in stand kunnen houden en er mede kunnen werken.

Dit komt vooral naar voren bij de meet- en regelapparatuur. Dikwijls hoort men de klacht, dat de dure instrumenten in de fabriek zo gauw stuk gaan. Het bedienend personeel moet natuurlijk met het gebruik van dergelijke apparatuur vertrouwd worden gemaakt. Ook vakkundig onderhoud moet verzekerd zijn.

De „modernisering” heeft dan ook dikwijls een kostenstijging in andere afdelingen tengevolge, niet alleen in de onderhoudsafdeling, waar men soms zelfs aparte deskundigen nodig heeft, maar ook in laboratorium, administratie en wetenschappelijke staf.

Bij de belangrijke verlaging van de directe kosten, die men door „continu maken” kan bereiken, moet men dus niet over het hoofd zien, dat de indirecte kosten kunnen stijgen en dat daardoor het voordeel minder groot kan worden dan zou moeten volgen uit de aanvankelijk opgestelde kostenraming.

III. ZOUTAFSCHEIDING.

a. Het indampen tot een kristalbrij.

De overgang van het oude pannen-proces naar de 3-voudige later zelfs 5-voudige verdamping is geheel gemotiveerd door de warmte-economie. (Per ton cal wordt verdampt $1.69 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ bij één trap, $4.71 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ bij 3 trappen en $7.32 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ bij 5 trappen).

Het feit dat er ter wille van de warmte-economie in een aantal verdampers moet worden gewerkt heeft tengevolge, dat men zonder veel extra kosten door serieschakeling in een continu-proces alle voordelen kan behalen, die een batch-proces eventueel nog zou kunnen opleveren.

Aangezien de kristallisatie niet plaatsvindt aan een oppervlak, maar de kristallen in de circulerende vloeistof worden gevormd en omdat de brij verpompbaar is, verdwijnen reeds vele problemen die in de regel karakteristiek zijn voor processen met vloeistoffen en vaste stoffen en waardoor dergelijke processen meestal moeilijker continu zijn uit te voeren.

De zoutkristallisatie is dus een proces waarvan men eigenlijk niet anders zal verwachten, dan dat het continu wordt uitgevoerd, hetgeen bij de K.N.Z. dan ook geschiedt.

Bij de uitvoering van dit continue proces kunnen we echter nog twee kanten uit, die worden aangeduid met serie-voeding en parallel-voeding (zie fig. 10).

De „technische factoren” die bij de keuze in aanmerking genomen moeten worden, zijn nu dezelfde als die welke bij uitvoering in één trap de keuze tussen continu of discontinu bepalen.

Om dit duidelijk te maken, zij er even aan herinnerd, dat bij een ladingsgewijs proces de proces-variabelen

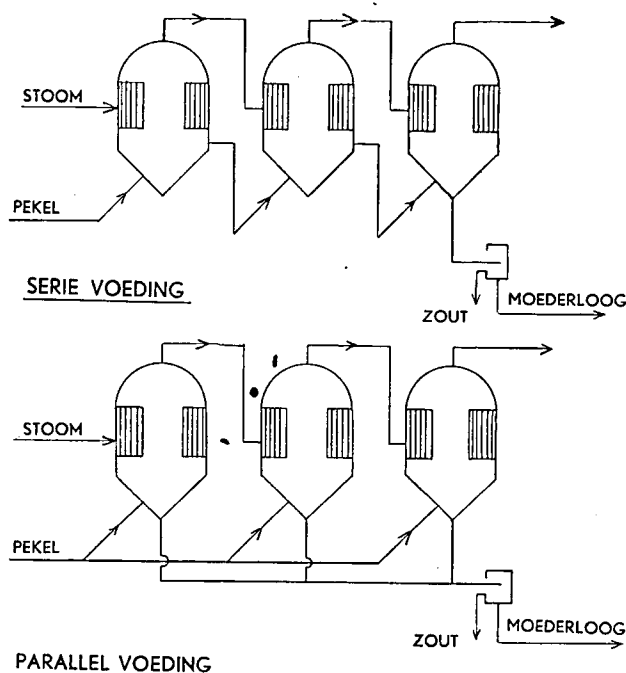


Fig. 10. Serie- en parallelvoeding bij het continue proces.

op een bepaalde plaats veranderen met de tijd.

Bij een continu-proces in één trap werkt men voortdurend bij een toestand waarin de proces-variabelen een waarde hebben zoals in het laatste stadium van een discontinu-proces. Het gaat er dus om of het al of niet gunstig is bij die eindtoestand te werken. Bij chemische reacties is het gewoonlijk zo, dat de reactiesnelheid in het laatste stadium zeer klein wordt, zodat men dan een groot reactievolume nodig zou hebben. Andere proces-variabelen kunnen echter in de eindtoestand een waarde hebben die gunstig is voor de kwaliteit van het product. (Ook wel eens ongunstig, bijv. overwegen van een nevenreactie).

Bij de ladingsgewijze kristallisatie nu is de kristallatiesnelheid van begin tot eind gelijk, (uitgezonderd over de zeer korte aanlooptijd die nodig is voor opwarmen en indampen totdat de concentratie, welke ca. 310 g/l bedraagt, op de verzadigingsconcentratie is gekomen).

Hetzelfde geldt voor de temperatuur en dus ook voor de warmteoverdracht.

Uit het oogpunt van reactiesnelheid bestaat er dus geen voorkeur voor een van de twee uitvoeringsvormen.

De kristalconcentratie (brij-dikte) neemt echter bij discontinu indamping voortdurend toe. Nu is een grote brijdikte gunstig voor het produceren van grove kristallen.

Dit kan op twee manieren plausibel gemaakt worden:

1. Grottere brijdikte betekent grotere verblijftijd van de kristallen. Hoe langer de kristallen in het circuit blijven, des te verder kunnen ze groeien.

2. De drijvende kracht voor het groeiproces van de kristallen is een zekere stationnaire oververzadigingsgraad, die zich instelt, omdat zij enerzijds moet toenemen door het verdampen van water, anderzijds moet afnemen door afzetting van zout op de reeds aanwezige kristallen. (Ook door vorming van nieuwe kiemen neemt de oververzadiging af, maar dit is te verwaarlozen in vergelijking met de afnemende door kristalgroei).

Als men nu de brijdikte vergroot, wordt tevens het oppervlak waarop zich zout kan afzetten en daarmee de totale hoeveelheid zout die per tijdseenheid kan worden afgezet, groter, zodat de oververzadigingsgraad zich op een lager niveau instelt. Bij dit lagere niveau behoort een geringere kiemvorming, dus in totaal worden er een kleiner aantal kristallen geproduceerd.

Indien nu het totale aantal kristallen kleiner wordt, mag bij gelijkblijvende productie in het algemeen wel verwacht worden, dat men daardoor een grover product zal krijgen.

Voor het verkrijgen van zo groot mogelijke kristallen kan het dus van belang zijn bij deze eindtoestand van een grote brijdikte te werken en zo zou men dus kunnen zeggen, dat uit dit oogpunt parallelvoeding de voorkeur verdient.

Een andere proces-variabele is de concentratie van bijzouten. Er bestaat een zoutbedrijf, waar men de voedingspekkel toevoert en tegelijk de in de verdampers reeds bezinkende kristallen aftapt in een sluis en daarmee voortgaat tot de concentratie van de bijzouten tot de maximaal toelaatbare grens is opgelopen, waarna de moederloog wordt afgetapt. Deze werkwijze is dus semi-continu.

De in het begin gewonnen kristalbrij heeft na het centrifugeren daardoor wat minder waswater dan de later geproduceerde. Dit voordeel is echter van weinig belang. De eigenlijke reden voor deze methode is dan ook een andere, nl. dat toevallig op het ogenblik dat de concentratie van bijzouten te hoog zou worden, tevens de zoutaankorsting in de apparaten zo sterk is geworden, dat het gewenst is de moederloog af te tappen en de apparatuur te vullen met niet geheel verzadigde pekkel waarin de korsten oplossen.

Een belangrijk argument voor geheel continue uitvoering is bij ons zoutbedrijf nog, dat de stoomlevering is verbonden met stroomopwekking voor het Electrolysebedrijf. Een zo regelmatig mogelijke stroomafneming is daarom gewenst. In een continu bedrijf kan hieraan beter worden voldaan.

b. Centrifugeren.

Bij het oude pannenproces werd het zout met een

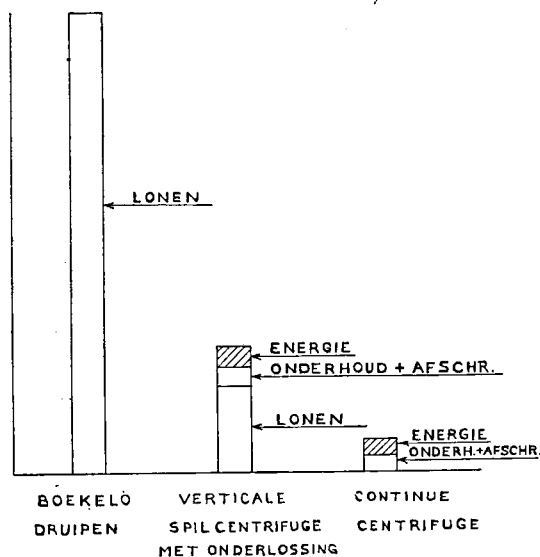


Fig. 11. Vergelijking van de kosten per ton zout voor uitdruipen, spilcentrifuges met onderlossing en de continue centrifuge.

schop op kruiwagens overgebracht voor transport naar de droogruimte. Tegelijk met de overgang op een drievoudige verdamping werden verticale spilcentrifuges met onderlossing geïnstalleerd. Het vullen en ledigen gebeurde discontinu, waardoor de centrifuge dus elk ogenblik moest worden stilgezet. Ook vereist dit nog vrij veel bediening. In een later stadium werden geheel continu werkende centrifuges van het pusherdischarge-type geïnstalleerd.

Fig. 11 laat zien hoe de kosten per ton zout daarvoor zijn gedaald. De bediening bij het laatste type is vrijwel nihil. De loonfactor is daarom niet meer in de grafiek aan te geven.

Men merke op, dat het energieverbruik bij het laatste type ca. 25% lager is. Dit is o.a. te danken aan het feit, dat de centrifuge voor het lossen niet meer behoeft te worden stilgezet en dus niet meer voor elke portie één keer de kinetische energie van de draaiende trommel verloren gaat.

c. Het drogen.

dat onder normale druk gebeurt en daarom gemakkelijk continu kan worden uitgevoerd, geschiedt in een roterende trommel in tegenstroom met hete lucht.

De voordelen tegenover discontinu drogen zijn zo evident, dat op dit punt niet verder zal worden ingegaan.

Het spreekt vanzelf, dat de K.N.Z. ook in haar sectie „Chemische Bedrijven” telkens weer te maken heeft met de keuze continu of discontinu.

Zo wordt de bleekloog-fabricage uit NaOH en chloor uitgevoerd door een bepaalde hoeveelheid loog tot een nauwkeurig bepaald eindpunt te chloreten. Dit gebeurt niet continu, omdat bij de eindtoestand een nevenreactie — nl. de chloraatvorming — sterk domineert en bij de nodige productiecapaciteit het opstellen van een aantal in serie geschakelde chloreringsinstallaties niet economisch is.

Daar een behandeling van al deze gevallen ons te ver zou voeren, is deze voordracht beperkt tot het hoofdproduct zout. Hoewel de echte chemische reacties in de zoutfabricage gering zijn, hoop ik toch, dat deze voordracht er toe zal bijdragen, dat een representatief beeld wordt verkregen van de werkelijke motieven, waardoor men zich in de chemische industrie bij de keuze tussen continue en discontinue uitvoering laat leiden.

Discussie.

Ir. C. van Assendelft vraagt:

1. Is het niet beter in de getoonde kostprijsvergelijkingen een rendement in rekening te brengen overeenkomstig het rendement dat men van andere projecten kan verkrijgen? Dit voorkomt de noodzaak om de zgn. „pay-out time” in rekening te brengen.
2. Het risico van een bepaald project zou men kunnen verdisconteren in een kortere afschrijftijd, (die soms veel korter is dan de technische afschrijftijd).

Antwoord:

Het laatstgenoemde wordt inderdaad gedaan. Voor nieuwe farmaceutische producten of pesticiden bijv. zal men een veel kortere afschrijftijd eisen dan voor klassieke chemicaliën.

Naarmate men de afschrijftijd korter kiest, wordt natuurlijk het berekende rendement van het geïnvesteerde kapitaal lager. Men kan nu of van een bepaalde afschrijftijd uitgaan en nagaan hoe dan het rendement wordt, of van een bepaald rendement uitgaan en eens zien op welke afschrijftijd men dan uitkomt.

Het komt eigenlijk op hetzelfde neer, nl. dat men iets wil weten over het verband tussen afschrijftijd en kapitaalsrendement.

Noot achteraf.

Voor een volledig inzicht zou men het best het kapitaalsrendement als functie van de afschrijftijd in grafiek kunnen brengen (zie fig. 12).

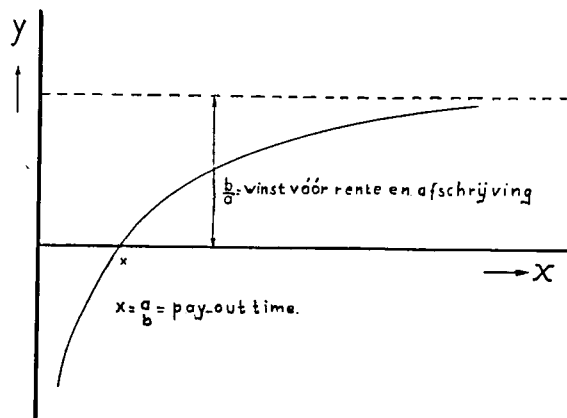


Fig. 12. Het kapitaalsrendement als functie van de afschrijftijd.

Is het geïnvesteerde kapitaal a en de jaarlijkse winst zonder rente en afschrijving b , het kapitaalsrendement (als fractie van het geïnvesteerde kapitaal) y en de afschrijftijd x , dan geldt

$$y = \frac{b - \frac{a}{x}}{a} = \frac{b}{a} - \frac{1}{x}$$

De pay-out time a/b is de afschrijftijd waarbij het rendement juist nul is. Indien er niet behoeft te worden afgeschreven ($x = \infty$) wordt $y = b/a$ (zie fig. 12).

Ir. J. Offeringa vraagt:

1. Stoort ondergrondse kortsluiting door uithollen het „serieproces” niet?
2. Waarom wordt samen met het water soms lucht geïnjecteerd? Indien een snelle horizontale uitbreiding beoogd wordt, wordt dan het serieproces niet zinloos, doordat snel kortsluiting optreedt?

Antwoord:

In sommige zoutbedrijven injecteert men lucht om uitbreiding van het boorgat naar boven tegen te gaan.

Of ondergronds kortsluiting optreedt hangt natuurlijk af van de afstand tussen de boorgaten.

Indien er ondergronds contact is, kan men het water het éne boorgat inpompen en de pekels bij het andere boorgat naar buiten laten treden. Men maakt er dan dus een „buisreactor” van, wat eigenlijk nog mooier is dan de werkwijze van fig. 4. (Zoals Prof. Kramers na afloop van het symposium in een privé gesprek opmerkte, moet men er wel aan denken, dat alleen langs de bovenkant min of meer „propstroming” kan heersen. De diepste delen van elke boorput doen in dat geval niet mee, omdat de lichtste pekels boven blijft. De effectieve inhoud is dus kleiner).

Ir. C. J. Asselbergs vraagt:

Zijn bij serievoeding de warmte-overdrachten in de eerste lichamen niet gunstiger dan bij parallelvoeding, waarbij in iedere verdampingstrap een hogere zoutconcentratie bestaat?

Antwoord:

Deze kwestie is te gecompliceerd om die hier te kunnen behandelen. Men moet het eenvoudig doorrekenen en dan ziet men het wel. Wij zijn nog bezig met berekeningen en proeven.

(Noot bij de nabewerking: intussen kan medegedeeld worden, dat de concentratie aan zwevend zout de warmteoverdracht, althans bij voldoende grote snelheden, slechts weinig beïnvloedt. Om geheel andere redenen is de warmte-economie voor parallelvoeding echter beter dan voor serievoeding).

Ir. Clausen merkt op:

Aansluitend aan de vraag van Ir. Asselbergs kan opgemerkt worden, dat de serievoeding boven parallelvoeding dikwijls voordelen biedt wat de warmtedoorgang betreft.

Indien kookpuntverhoging en viscositeit in alle verdampers-lichamen ongeveer gelijk zijn is er weinig verschil, maar kan parallelvoeding in het nadeel staan, omdat scale-vorming in de verdamperslichamen in even sterke mate optreedt.

Antwoord:

Bij het pekellindampen treden de aankorstingen van CaCO_3 echter niet op in de verdampers, maar in de voorwarmers. In zijn algemeenheid kan dit een motief voor serievoeding zijn. In ons speciale geval is het dat echter niet.

Dr. M. Muller vraagt:

Zou het wel mogelijk zijn door modelproeven (bijv. in een bak met plan-parallele glazen wanden) iets te weten te komen over de wijze waarop de oplossing van het zout in de bodem plaatsvindt?

Antwoord:

In Amerika heeft men dit reeds gedaan. Dit is zelfs aanleiding geweest tot een verbeterde methode van uitloggen, die in de U.S.A. werd geoctrooieerd. Toen wij dit octrooi tegenkwamen hebben wij dit natuurlijk direct aan onze boommeester getoond. Deze verklaarde echter de betrokken verbeterde methode reeds 30 jaar toe te passen.

Ir. Wichien maakt opmerkelijk op de kamerzoutwinning in Salzkammergut.

Spreeker kent deze methode, welke alleen nog historische betekenis heeft.

Prof. van Pritzelwitz van der Horst vraagt:

Voor het afslingeren van de moederloog worden volgens het laatste lantaarnplaatje de „schuifcentrifuges” van Escher Wyss gebruikt, die de afgescheiden kristallen niet geheel continu, maar intermitterend afvoeren. Er bestaan ook continu-centrifuges met geheel continue afvoer van de vaste stof, die bijv. hier te lande door Reineveld worden gebouwd. Acht de heer Gerritsen de toepassing daarvan ook mogelijk voor zijn bedrijf, of is dit type proefondervindelijk hiervoor minder geschikt gebleken?

Antwoord:

Geheel continue centrifuges bestaan reeds lang. De Byrd-centrifuge is een zeer bekende, verder de kolencentrifuge van Reineveld.

De laatste tijd proberen vele fabrikanten de constructie van deze geheel continue centrifuges aan nieuwe toepassingen aan te passen. Conturbex en de Franse S.E.M. leveren ze thans ook.

In het algemeen kan men zeggen, dat beneden een kristaldiameter van 0.5 mm moeilijkheden worden ondervonden. Een scherpe grens kan men natuurlijk niet trekken. Vorm en hardheid van het kristal en frequentiekenarakteristiek van de deeltjesgrootte zijn natuurlijk mede van belang.

Voor die gevallen waarin het lukt dit type centrifuge te gebruiken blijft echter vaak het bezwaar bestaan dat de kristallen ten dele worden vergruisd of gebroken. Ook bij de zoutfabricage is dit een bezwaar. Wij blijven de ontwikkeling van dit type centrifuges echter belangstellend volgen.

De invloed van de spreiding in de verblijftijd op het resultaat van continue bewerkingen.

door H. Kramers

66.012.464 : 66-932

Het resultaat van continu uitgevoerde bewerkingen hangt onder meer af van de spreiding in de verblijf- of reactie-tijd van de behandelde stoffen. Een continu systeem, waarin alle volume-elementen even lang verblijven geeft dezelfde resultaten als een discontinue bewerking. Een eenvoudig geval van grote spreiding in de verblijftijd wordt verkregen met de continu doorstroomde perfecte menger.

Met voorbeelden uit de warmte-overdracht en kristallisatie wordt aangetoond dat met de perfecte menger kwalitatief minder gunstige opbrengsten worden verkregen, resp. producten van andere geaardheid. Dit geldt ook voor continu uitgevoerde chemische reacties. Tenslotte wordt een methode aangegeven, waarmee men op grond van bij een discontinue reactie verkregen gegevens het reactieverloop bij continu bedrijf in een of meer reactievaten achter elkaar kan voorspellen.

1. Spreiding in de verblijftijd.

In een continu doorstroomd systeem is de gemiddelde verblijftijd $\bar{\tau}$ van de doorstromende stof gelijk aan het quotient van het door de stroom ingenomen volume $V[m^3]$ en de grootte van de constante volumestroom $\Phi_v[m^3/sec]$:

$$\bar{\tau} = V/\Phi_v \dots \dots \dots (1)$$

Als de volumestroom aan de uitgang van het systeem even groot is als aan de ingang, is vergelijking (1) altijd waar. Dit wil echter niet zeggen, dat alle volume-elementen van de stroom een even lange tijd $\bar{\tau}$ in het systeem verblijven. In het algemeen zullen bepaalde volumedelen korter en andere langer dan $\bar{\tau}$ nodig hebben om de weg van ingang naar uitgang van het systeem af te leggen. Men spreekt dan van een spreiding in de verblijftijd.

Men kan deze spreiding experimenteel aantonen door op een bepaald tijdstip ($t = 0$) aan de toevoerstroom Φ_v een „tracer” met constante concentratie c_i , bijv. een kleurstof, toe te voegen. Na verloop van tijd vindt men deze stof in de afvoer terug met een concentratie c_u , die uiteindelijk stijgt tot de waarde c_i (zie bijv. curve 1, fig. 1). Het verloop van c_u met de tijd (= de responsiekromme op een sprongsgewijze

storing in de concentratie) geeft alle informatie over de spreiding in de verblijftijd. Voor de mathematische behandeling ervan wordt verwezen naar een recent artikel van Danckwerts¹⁾.

We zullen ons hier bezig houden met twee extreme gevallen, nl. de zuivere „prop-stroming” (A) en de stroming door een perfecte menger (B).

A. Prop-stroming.

Als het doorstroomde systeem bestaat uit één enkele buis, waarin een uniforme snelheidsverdeling heerst en geen menging of diffusie in de stromingsrichting voorkomt, dan doen alle volume-elementen er een even lange tijd $\bar{\tau}$ over om het systeem te doorstromen. Men krijgt dan de responsiekromme 2 van fig. 1, die aangeeft dat c_u dezelfde waarde heeft als c_i een tijd $\bar{\tau}$ geleden had. Een dergelijke propstrooming wordt bij benadering bereikt bij turbulente gas- of vloeistofstroom door een pijp en bij stroming door een vast bed van kleine deeltjes (bijv. katalysatorpillen), als de lengte van de doorstroomde kolom groot is t.o.v. de deeltjesgrootte.

B. Perfecte menger.

Een perfecte menger is een vat waarin zo goed geroerd wordt, dat ook bij continu bedrijf de samenstelling overal in het vat dezelfde waarde heeft. Dit heeft als consequentie dat de samenstelling van de aflopende stroom gelijk is aan die in het vat. Uit een stofbalans kan men dan afleiden, dat de responsie op een plotselinge concentratietoename c_i moet zijn:

$$c_u = c_i (1 - e^{-t/\bar{\tau}}) \dots \dots \dots (2)$$

Deze functie is door kromme 3 in fig. 1 aangegeven. Het quotient c_u/c_i geeft tevens de kans weer, dat een volumedeel korter dan t in het vat verblijft. Differentiatie van c_u/c_i naar t levert dus de fractie van de inkomende stroom $f(t)dt$ op, die een verblijftijd heeft tussen t en $t + dt$:

$$f(t)dt = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-t/\bar{\tau}} dt \dots \dots \dots (3)$$

Deze relatie had men ook kunnen afleiden door uit te gaan van de veronderstelling dat de kans van een volumedeeltje om een perfecte menger te verlaten onafhankelijk is van zijn voorgeschiedenis.

Een perfecte menger wordt bij benadering ge-

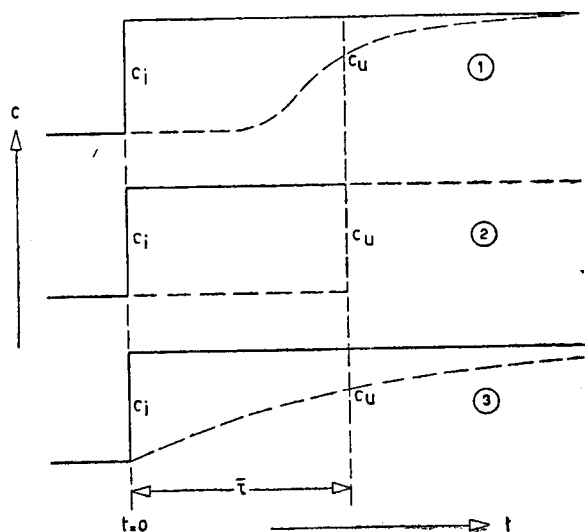


Fig. 1. Responsiekrommen op een sprongsgewijze verstoring aan de ingang 1— algemeen geval, 2 — prop-stroming (A), 3 — perfecte menger (B).

realiseerd door een vat waarin zo goed wordt geroerd, dat de mengtijd veel kleiner dan de verblijftijd $\bar{z}$, of door een vat met uitwendige circulatie, waarbij de circulatiestroom vele malen groter is dan de voedingsstroom Φ_v . De grote spreiding in de verblijftijd is het gevolg van de grote kans op „kortsluiting” tussen de ingang en de uitgang van deze systemen.

Als men een systeem opbouwt uit een aantal mengers achter elkaar, dan wordt de spreiding in de verblijftijd kleiner naarmate dit aantal groter wordt. De reden hiervan is, dat de kans steeds kleiner wordt dat een volume-element in alle mengers veel te kort of juist veel te lang verblijft. Voor een mathematische beschrijving van de spreiding in de verblijftijd voor dergelijke gevallen wordt verwezen naar *McMullin* en *Weber*²⁾ en naar *Schoenemann*³⁾. Ook door niet-perfekte mengers achter elkaar te schakelen kan men de verblijftijd van het totale systeem vrij goed uniform maken.

2. Continu uitgevoerde fysische bewerkingen.

We zullen aan de hand van enkele voorbeelden illustreren, dat het resultaat van een fysische bewerking sterk af kan hangen van de mate van spreiding in de verblijftijd. Hiervoor zullen steeds de twee extreme gevallen van stroming A en B gebruikt worden.

Om te laten zien dat men bij overdrachtsprocessen in een systeem volgens A meestal de beschikbare outillage met meer voordeel kan gebruiken dan in een perfecte menger (B) nemen wij het volgende voorbeeld:

Een massastroom van 1 kg/sec water (Φ_m , met soortelijke warmte C) wordt van een begintemperatuur van 20° C (T_i) opgewarmd tot een bepaalde eindtemperatuur T_u door indirecte verhitting met condenserende stoom van 100° C (T_s). Het verwarmend oppervlak is 2 m² (A) en de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt (U) bedraagt 1000 J/m² °C sec.

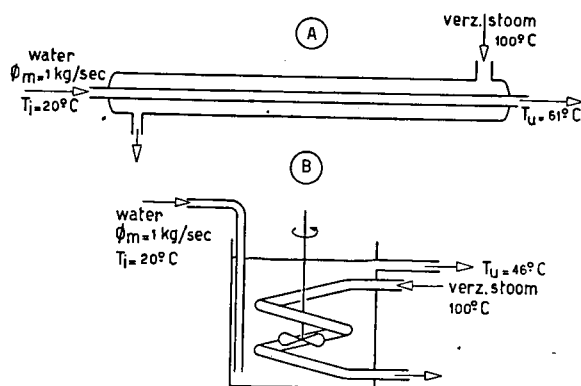


Fig. 2. Vergelijking van het resultaat van warmteoverdracht voor propstroom (A) en bij perfecte menging (B). In beide gevallen is het V.O. = 2 m² en de warmteoverdrachtscoëfficiënt $U = 1000 \text{ J/m}^2 \text{ °C sec}$.

Voor geval A (warmtewisselaar volgens fig. 2A) kan men de eindtemperatuur T_u berekenen uit:

$$\Phi_m C (T_u - T_i) = UA (T_u - T_i) / \ln \frac{T_s - T_i}{T_s - T_u}$$

of:

$$\frac{T_s - T_u}{T_s - T_i} = e^{-UA/\Phi_m C} \quad (4)$$

Het getallenvoorbeeld levert hier op: $T_u = 61^\circ \text{ C}$.

Voor geval B (fig. 2B) geldt:

$$\Phi_m C (T_u - T_i) = AU (T_s - T_u), \quad (5)$$

of:

$$\frac{T_s - T_u}{T_s - T_i} = \frac{1}{1 + AU/\Phi_m C}$$

waaruit voor dit voorbeeld volgt: $T_u = 46^\circ \text{ C}$.

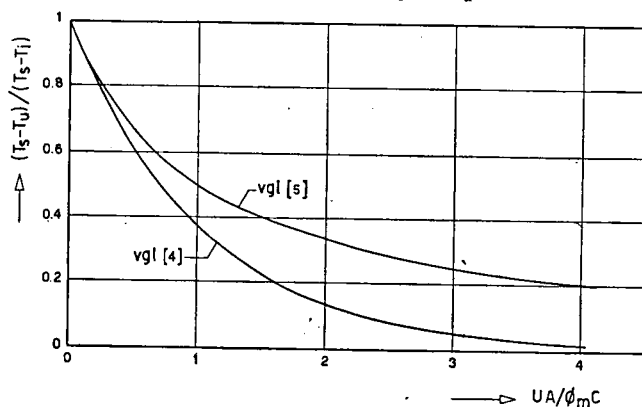


Fig. 3. Graad van opwarming bij propstroom (vgl. (4)) en bij perfecte menging (vgl. (5)).

Ook uit fig. 3 kan men zien, dat bij dezelfde waarde van $AU/\Phi_m C$ de uitkomst van formule (5) steeds hoger en dus de mate van opwarming steeds kleiner is dan volgens vergelijking (4).

Blijkbaar wordt in geval B het beschikbare V.O. slechter gebruikt dan in geval A. Dit komt omdat bij A een temperatuurgradient van de vloeistof in de stromingsrichting kan bestaan, hetgeen bij de perfecte menger uitgesloten is. In het eerste geval is dus het gemiddelde temperatuurverschil tussen de vloeistof en de stoom het grootst.

Bovenstaande beschouwing is van principiële aard, maar men kan daardoor toch wel inzien dat in het algemeen iedere warmtewisselaar, waarbij in één van beide stromen menging in de stromingsrichting optreedt, minder effectief werkt dan zonder deze menging het geval zou zijn. Deze kwalitatieve verschillen in resultaat zijn niet alleen van toepassing op de warmte-overdracht, maar op alle „veredelings”-bewerkingen die continu worden uitgevoerd: absorptie, extractie etc. en ook het oplossen van zout uit boorgaten, zoals door Dr. Gerritsen is besproken.

Verder kan naar aanleiding van dit voorbeeld opgemerkt worden dat, wanneer men in het toestel van fig. 2B *discontinu* een portie water opwarmt, de temperatuur van het water op eenzelfde wijze met de tijd toeneemt als de temperatuur van een volumedeel van het water, dat bij *continue* werkwijze door toestel 2A stroomt. Noemt men voor het discontinue proces in toestel fig. 2B de begintemperatuur T_i' en de eindtemperatuur T_u' , dan is aan te tonen dat geldt:

$$\frac{T_s - T_u'}{T_s - T_i'} = e^{-UAt/V\rho C}, \quad (6)$$

waarin t = de opwarmtijd en ρ de dichtheid van de vloeistof. Uit een vergelijken van (4) en (6) is te zien dat men, bij dezelfde waarden van U en A , *continu* in geval A per tijdseenheid evenveel vloeistof tot een bepaalde temperatuur kan opwarmen als *discontinu* in geval B (afgezien van de tijd nodig voor vullen en legen van de apparatuur).

Om aan te tonen dat met de twee continue werkwijzen A en B bij bepaalde bewerkingen ook geheel verschillende producten kunnen worden verkregen, kiezen wij een (tamelijk abstract) voorbeeld van een kristallisatieproces. We nemen aan dat uit een oplossing continu door afkoeling kristallen worden geproduceerd onder zodanige condities dat geen spontane kiemvorming optreedt. Voor ieder te produceren kristalletje moet dus een kristalkiem aan de voeding van de kristallisorator worden toegevoerd. Veronderstellen we nu verder dat de lineaire groeisnelheid van de kristallen (v_g) constant is, dan is het duidelijk, dat in een kristallisatieproces zonder spreiding in de verblijftijd (geval A) alle geproduceerde kristallen ongeveer dezelfde grootte ($= v_g \bar{\tau}$) zouden hebben. Een „batch” kristallisatie onder dezelfde condities zou hetzelfde resultaat opleveren.

Zou men deze kristallisatie continu in een perfecte menger uitvoeren (geval B), dan is de kans, dat een kiem een tijd tussen t en $t + dt$ beschikbaar heeft om te groeien, gegeven door vergelijking (3). Hieruit volgt voor de fractie van het aantal geproduceerde kristallen met lengte-afmeting tussen a en $a + da$:

$$n(a)da = \frac{da}{v_g \bar{\tau}} e^{-a/v_g \bar{\tau}} \quad \dots (7)$$

en voor de massafractie met afmetingen tussen a en $a + da$:

$$m(a)da = \frac{a^3 da}{4(v_g \bar{\tau})^4} e^{-a/v_g \bar{\tau}} \quad \dots (8)$$

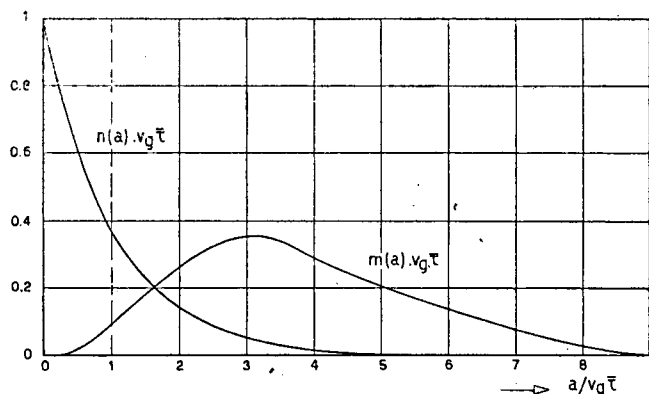


Fig. 4. Frequentie-curven voor het aantal, resp. de massa van kristallen met diameter a bij kristallisatie in perfecte menger.

De verdelingsfuncties $n(a)$ en $m(a)$ zijn in fig. 4 uitgezet. Daaruit is te zien, dat door de menging een aanzienlijke spreiding in deeltjesgrootte is opgetreden, en dat de over het gewicht gemiddelde deeltjesdiameter ca. $3 \times$ groter is dan voor het geval A met dezelfde verblijftijd.

Zou men een continue kristallisorator in steeds meer compartimenten verdelen, dan wordt de massaverdelingskromme smaller en het maximum verschuift naar een kleinere kristaldiameter. In het grensgeval, waarbij geen menging in de richting van de stroming optreedt, hebben alle kristallen een diameter $a = v_g \bar{\tau}$.

3. Continu uitgevoerde chemische reacties.

Het komt misschien nog wel eens voor, dat iemand een discontinu uitgevoerde chemische reactie (in een vat met roerwerk of in een autoclaaf) door een continue werkwijze wil vervangen met gebruikmaking

van dezelfde apparatuur. In verreweg de meeste gevallen blijkt dan, dat bij de continue werkwijze in dezelfde tijd minder van het gewenste product wordt verkregen dan bij discontinu werking (de tijden voor vullen, legen, opwarmen etc. weer buiten beschouwing gelaten). De welbekende oorzaak hiervan is, dat bij de continue reactie in een menger het gehele reactiemengsel zich onder dezelfde condities bevindt als de aftap. De afwijkingen van het reactie-evenwicht zijn dan klein, en de omzettingssnelheid is laag vergeleken bij de gemiddelde omzettingssnelheid in het discontinu geval. Men kan dit verschijnsel ook anders interpreteren: door de grote spreiding in de verblijftijd, die inhaerent is aan de continu doorstroomde menger, zal een aanzienlijk deel van de ingevoerde reactanten de reactor weer verlaten hebben, voordat zij voldoende gereageerd hebben. Een continu werkende reactor zonder spreiding in de verblijftijd (ideale buisreactor) heeft deze bezwaren niet. Deze reactor levert dan ook in dezelfde reactietijd hetzelfde product af als de „batch” reactor, als tenminste de fysische reactieomstandigheden dezelfde zijn. Onlangs heeft Hoog⁴⁾ hier nog op gewezen.

Wat hierboven in woorden is uiteengezet, kan ook voor vele mogelijke reacties theoretisch berekend worden. Een geheel aflopende reactie van de eerste of quasi-eerste orde, uitgevoerd in één of meer perfecte mengers of in een ideale buisreactor, geeft daarbij de eenvoudigste mathematische resultaten. Omdat dergelijke formules tegenwoordig zeer veel in de literatuur^{3) 5)} vermeld worden, gaan wij hier niet verder op in.

Ofschoon men nu meestal voor het uitvoeren van een continue chemische reactie een reactor zal willen gebruiken met zo min mogelijk spreiding in de verblijftijd, blijkt dit lang niet altijd een praktische oplossing te zijn. Vooral bij betrekkelijk langzame reacties in de vloeistofphase zal men voor het verkrijgen van de daarvoor nodige reactietijd van een of meer reactievaten gebruik moeten maken.

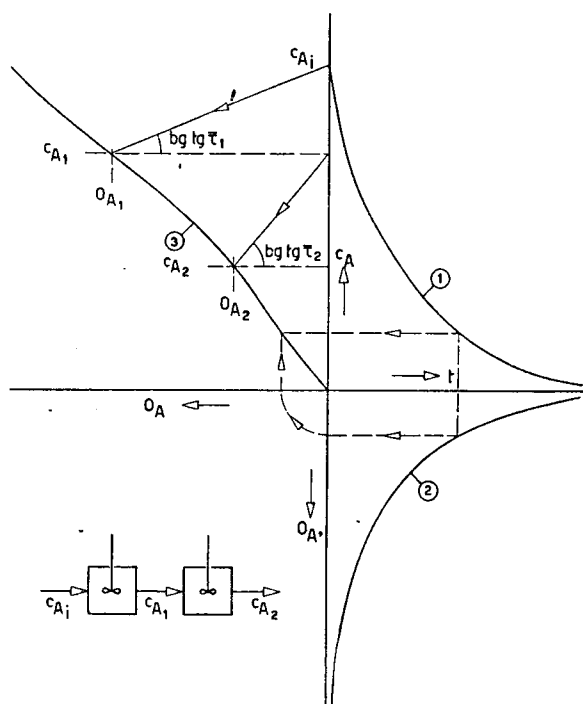


Fig. 5. Bepaling van het resultaat van een continue reactie in een aantal mengers achter elkaar op grond van gegevens over het discontinu verloopende proces.

Vrijwel zonder uitzondering wordt daarin geroerd, bijv. voor de warmteafvoer, dispersie van gas of suspensie van vaste stoffen. Als men nu uit proeven op kleine schaal weet hoe de reactie „in batch” verloopt, is het in veel gevallen mogelijk het resultaat te voorspellen van de continu uitgevoerde reactie in een of meer reactievaten achter elkaar.

We nemen hiertoe een van de componenten van het reagerende mengsel, bijv. een der reactanten A in het oog. Wij weten uit een discontinue proef met bekende beginvoorwaarden de vermindering van de concentratie van deze component c_A met de tijd (bijv. volgens fig. 5, kromme 1). Hieruit kan men de snelheid afleiden, waarmee de stof A verdwijnt (omzettingssnelheid $O_A = -dc_A/dt$), als functie van de reactietijd en ook als functie van de concentratie c_A . Deze krommen zijn in fig. 5 resp. met 2 en 3 aangeduid. Van de laatste grafiek kan men nu gebruik maken voor de berekening van de opbrengst van deze reactie, continu in perfecte mengers uitgevoerd.

In de stationnaire toestand is de stofbalans voor de component A over zulk een reactor (genummerd 1):

$$\Phi_v c_{A1} = V_1 O_{A1} + \Phi_v c_{A1}$$

Hierin is c_{A1} = de concentratie van A in de reactor en in de uitgang, en O_{A1} = de bijbehorende omzettingssnelheid. Deze vergelijking kan men ook schrijven als:

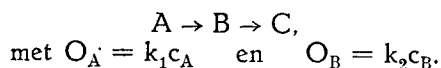
$$\bar{\tau}_1 = (c_{Ai} - c_{A1}) / O_{A1} \quad (9)$$

Vergelijking (9) leent zich voor de grafische bepaling van c_{A1} uit c_{Ai} en $\bar{\tau}_1$ met behulp van de c_A - O_A kromme van fig. 5. Een rechte lijn vanuit het punt c_{Ai} op de verticale as, getrokken onder een hoek bgtg $\bar{\tau}_1$ met de horizontaal, snijdt de kromme bij $c_A = c_{A1}$. Men kan zo doorgaand van een tweede reactor met verblijftijd τ_2 de concentratie c_{A2} bepalen door een rechte te trekken vanuit het punt c_{A1} op de verticale as met een helling $\bar{\tau}_2$, enz.

Met behulp van deze constructie, die o.a. door Jones⁶⁾ en door Weber⁷⁾ is aangegeven, kan worden nagegaan hoeveel reactoren (perfecte mengers) met welk volume men achter elkaar moet plaatsen om een bepaald reactie-resultaat te bereiken. Deze analyse kan ook gebruikt worden om vast te stellen wat men bij verschillende mogelijke schakelingen van beschikbare apparatuur kan bereiken, en hoe men het best eventuele ongewenste concentratietrajecten kan overslaan. Hiermee komen we echter meteen aan de beperkingen van deze methode. De belangrijkste ervan is, dat de omzettingssnelheid en de aard van het verkregen product geheel bepaald worden door de concentratie van de sleutelcomponent A. Deze voorwaarde maakt, dat de grafische methode niet exact van toepassing is op gevallen, waarbij volg- en nevenreacties optreden. We zullen hiervan een eenvoudig voorbeeld behandelen.

Stel dat een stof A volgens een reactie van de eerste orde ontleedt tot een stof B, die op zijn beurt weer ontleedt tot een stof C, maar met een kleinere reactiesnelheid.

Dus:



Men kan nu voor bepaalde waarden van k_1 en k_2 berekenen hoe c_A , c_B en c_C verlopen als functie van de

tijd in een „batch” reactie, en hoe deze concentraties afhangen van de gemiddelde verblijftijd $\bar{\tau}$ bij continue uitvoering in één perfecte menger. In fig. 6 zijn de resultaten van zulke berekeningen gegeven, waarbij $k_1/k_2 = 3$ is genomen. Zou men nu bij de hiervoor behandelde constructie de stof A als sleutelcomponent gekozen hebben, dan zou men hebben kunnen afleiden dat voor 80 % ontleding van A bij continu bedrijf de gemiddelde verblijftijd ca. $2 \times$ zo groot zou moeten zijn als de reactietijd in het batchproces.

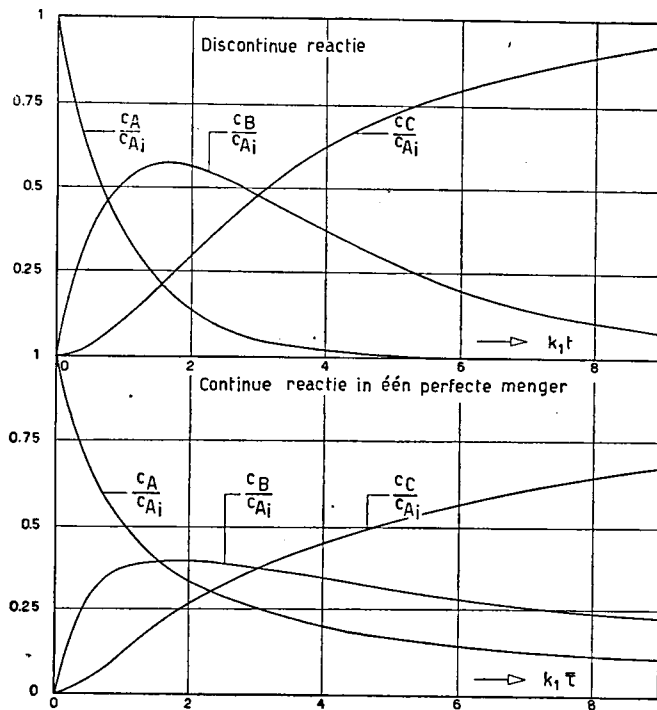


Fig. 6. Voorbeeld van het verloop van een reactie waarbij A in B wordt omgezet en daarna B tot C ontleedt; vergelijking tussen discontinue uitvoering (of continu in propstroom) en continue uitvoering in perfecte menger.

In het discontinue geval bevat het gevormde product dan echter ca. $3 \times$ zoveel B als C, terwijl het continue proces bij 80 % ontleding van A ruim 30 % meer C dan B oplevert. Bij de discontinue uitgevoerde reactie kan maximaal ca. 60 % van A als B worden geproduceerd; bij de continue reactie in één menger is dit ten hoogste ca. 40 %. In een geval als hier aangegeven heeft de constructiemethode van fig. 5 kennelijk geen waarde.

Er bestaat ook een grafische methode om de opbrengst van een continue reactie te bepalen met behulp van het discontinu bepaalde reactieverloop, voor systemen met willekeurige verdeling van de verblijftijden. Hiervoor wordt verwezen naar het artikel van Schoeneman³⁾.

In verband met het voorgaande is het van belang, dat men nagaat hoe groot de spreiding van de verblijftijd in een in de praktijk toegepaste continu werkende reactor is. Dikwijls is die spreiding veel groter dan men denkt, omdat extra kortsluiting tussen in- en uitgang optreedt (kanaalvorming, „channeling”), omdat de reactor dode ruimten bevat of omdat door temperatuur- en dichtheidsverschillen en door ontwikkeling of injectie van gassen menging in de stromingsrichting optreedt.

- ¹⁾ Danckwerts, P. V., Chem. Eng. Sci. 2, 1 (1953).
- ²⁾ McMullin, R. B. en Weber, M., Chem. & Met. Eng. 52, no. 5, 101 (1945).
- ³⁾ Schoenemann, K., Dechema Monographieën 21, 203 (1952).
- ⁴⁾ Hoog, H., Chem. Weekblad 49, 614—24 (1953).
- ⁵⁾ Eldridge, J. W. en Piret, E. L., Chem. Eng. Progress 46, 290 (1950).
- ⁶⁾ Jones, R. W., Chem. Eng. Progress 47, 46 (1951).
- ⁷⁾ Weber, A. P., Chem. Eng. Progress 49, 26 (1953).

Discussie:

J. van Dixhoorn: Heeft men bij laminaire stroming door een buis niet met propstroom te maken, en waarom niet?

H. Kramers: Bij laminaire stroming heeft men een bepaalde snelheidsverdeling en dientengevolge een spreiding in de verblijftijd. De grootte van deze spreiding bij Poiseuille-stroming in een buis zonder radiale diffusie is o.a. te vinden bij Danckwerts¹⁾.

L. van Assendelft: Waar vindt men gegevens over in serie geschakelde buisreactoren met laminaire stroming?

H. Kramers: Dat is mij niet bekend; de berekening van de opbrengst van een reactie van de eerste orde in een buis met laminaire stroming is overigens niet moeilijk, als men warmte-effecten, radiale diffusie en volumeveranderingen niet in rekening brengt (vgl. bijv. Kramers en Alberda, Chem. Eng. Sci. 2, 173 (1953)).

A. Klinkenberg: De werkelijke menger is voorgesteld als liggende tussen twee extremen, de propstroom en de ideale menger. De laatste is echter nog niet het extreme geval van spreiding, dat men zich kan voorstellen. Dat is nl. het vat, dat slechts door een zeer dunne stroomdraad doorstroomd wordt (verblijftijd praktisch = 0), terwijl de rest van het volume „dode hoek” is (verblijftijd praktisch = ∞).

H. Kramers: Inderdaad geven „kortsluit-stromen” of omloopleidingen aanleiding tot een nog grotere spreiding in de verblijftijd dan de perfecte menger. In zekere mate treft men dit aan bij de gasstroming door een gefluïdiseerd bed (vgl. Askins,

Hinds en Kuhnreuter, Chem. Eng. Progress 47, 401 (1951)). Voor een efficiënte uitvoering van de continue chemische reactie zijn zulke stromingssystemen nog minder wenselijk dan de perfecte menger.

C. P. van Dijk: 1. Is bij deze beschouwingen de orde van de reactie van belang? 2. Een constructie, gebaseerd op vlg. (9) kan ook op de volgende wijze worden verkregen: maak een kromme van de omzettingsgraad (ordinaat $= (c_{Ai} - c_{At})/c_{Ai}$) als functie van de reactietijd t (abscis) bij een discontinue reactie. Om de gemiddelde verblijftijd τ van één perfecte menger te vinden voor een bepaalde eindconcentratie c_{At} trekt men bij deze concentratie een raaklijn aan de kromme. De afstand tussen het snijpunt van deze lijn met de t -as en de abscis van het raakpunt is gelijk aan τ .

H. Kramers: 1. Hoe hoger de orde van de reactie is, des te belangrijker is de invloed van de spreiding in de verblijftijden. Bij een reactie van de „nulde orde” is er geen invloed van deze spreiding. 2. De door de heer van Dijk genoemde constructie is natuurlijk gelijkwaardig aan de door mij als voorbeeld behandelde. Of er bepaalde argumenten zijn om de één te prefereren boven de ander, weet ik niet.

H. I. Waterman: Is het de bedoeling van de spreker om zijn beschouwing te beperken tot homogene systemen? Men kan nl. verwachten, dat bij heterogene chemische reacties deze methodes niet zonder meer toegepast kunnen worden. Er zijn gevallen bekend dat van twee stoffen A en B tezamen, één dezer zich in het geheel niet omzet, terwijl A en B elk afzonderlijk, onder overigens gelijke omstandigheden, zich wel met vergelijkbare snelheid omzetten.

H. Kramers: Mijn beschouwingen zijn niet beperkt tot homogene systemen, ofschoon zij wel veel ingewikkelder kunnen worden, als beide fasen verschillende spreiding in de verblijftijd hebben. Bij het voorspellen van het resultaat van een continu uitgevoerde reacties moet men gebruik maken van gegevens van precies dezelfde reactie, discontinu uitgevoerd. Een heterogene reactie van stoffen A en B gezamenlijk kan op grond van het bovenstaande dan ook nooit berekend worden uit resultaten verkregen met A en B afzonderlijk.

Boekbesprekingen

54(076.5)

A. J. G. Kaptein, J. Koning, J. de Miranda en J. G. Vogel, Scheikunde Werkboek II, J. B. Wolters, Groningen—Djakarta, 1953, 281 blz. + tabellenboekje met 13 tabellen, 69 fig. en foto's, 15 × 21 cm, ing. f 6.90, geb. f 7.50.

Veel sterker nog dan in het eerste deel (Chem. Weekblad 48, 416 (1952)) komen in dit deel II de karakteristieke eigenschappen naar voren, waardoor deze nieuwe leergang voor de scheikunde bij het V.H.O. en M.O. zich zo opvallend onderscheidt van andere boeken op dit gebied. De hoofdstukken V Chemische Binding, VI Chemische Reacties en VIII Periodiek Systeem, vormen het kernpunt van deze leergang, waarbij de verklaring van de chemische waarnemingen overal als belangrijkste element van de scheikundige kennis op de voorgrond wordt gesteld.

Uiteraard doen zich juist op het niveau van het M.O. hierbij moeilijkheden voor. Op verschillende plaatsen hebben de schrijvers echter deze hinderpalen, althans psychologisch, overwonnen; op andere plaatsen geven ze (terecht) openlijk toe, dat de bewijzen en verklaringen alleen op hoger niveau zijn te geven. Ook in de wetenschap is vrees voor „iets, dat zo moeilijk is” een slechte leermeester. De vertrouwdeheid met de woorden maakt de latere toegang tot werkelijk begrip gemakkelijker.

Tot de waarlijk ingenieuze vondsten van de schrijvers reken ik de „legkaarteneigenschap” van de elektronen, waarmee aangeduid wordt de relatieve stabiliteit van bepaalde configuraties, in het bijzonder van de edelgasconfiguraties. Naarmate er meer stukjes zijn gaat het inpassen van nieuwe stukjes gemakkelijker, en is de legkaart vol, dan heeft deze een eigen samenhang. Belangrijk

is voorts het onderscheiden van ionen als vrij als zodanig aanwezige deeltjes en van ionbouwstenen, die als onderdelen van moleculen of complexe ionen aanwezig gedacht kunnen worden, zoals het S^{6+} -ion, het O^{2-} -ion (in de regel) e.d.

Dit werkboek is zeker niet gemakkelijk, maar dat is ook niet de bedoeling van de schrijvers. De beantwoording van de 300 opgaven vereist zelfstandig nadenken en niet alleen training.

Door vette druk en andere technische hulpmiddelen w.o. vooral ook tal van schematische figuren, is er anderszins naar gestreefd het de lezer gemakkelijk te maken het essentiële eruit te halen.

Voor de beantwoording van de belangrijke vraag of het nu mogelijk is met het gegeven leerlingenmateriaal de scheikunde inderdaad met vrucht aan de hand van dit werkboek te behandelen, acht ik mij niet bevoegd. Wel is mij uit ervaring bekend hoe groot de verschillen kunnen zijn tussen het peil dat de ene en dat de andere leraar weet te bereiken. Voorts is het feit, dat vier ervaren leraren deze methode na jarenlange experimenten publiceren, een belangrijke waarborg voor de uitvoerbaarheid.

Ook de leraren, die voorshands nog geen aanleiding vinden deze poging tot vernieuwing in de plaats te stellen van de talrijke goede boeken, waarin een meer gebruikelijke methode wordt gevolgd, zal de lectuur van dit werkboek ertoe brengen gedeelten over te nemen.

Dat soms de tekst aanleiding geeft tot het plaatsen van een vraagteken of tot het maken van een opmerking ligt wel voor de hand.

Zo is de voorstelling in de ruimte van de elektronenconfiguratie van een edelgas door een tetraeder wel een logisch gevolg van de voorstelling van Lewis-Langmuir

van een cirkel met 4 paren electronen en is deze voor waterstof en koolstof toelaatbaar, maar een dergelijke hybridisatie van de s- en p-electronen correspondeert bij de normale atomen met een hoge energie door het effect van de duikbanen.

Op blz. 36 wordt ten onrechte de suggestie gewekt, dat de grotere vluchtigheid van lichte moleculen iets te maken heeft met hun gewicht; hier had moeten staan, dat de cohesie toeneemt met toenemend aantal electronen.

De kleurveranderingen, die optreden bij complexvorming (blz. 185), laten zich m.i. moeilijk op zo eenvoudige wijze behandelen en bij gegeven voorbeelden is er ogenschijnlijk meer sprake van verhoging van de intensiteit van de absorptie dan van een verplaatsing van de band. Het schema in fig. 49 geeft bovendien een verplaatsing aan naar korte golflengten, d.i. hypsochrome werking,

terwijl de tekst van verdieping (= bathochrome verandering?) spreekt.

Weinig gelukkig vind ik het te spreken van endotherme en exotherme verbindingen i.p.v. deze aanduiding te reserveren voor reacties.

Het is duidelijk, dat deze opmerkingen in geen enkel opzicht afbreuk doen aan de waarde van deze nieuwe poging tot daadwerkelijke vernieuwing van het scheikunde-onderwijs.

Een afzonderlijke vermelding verdient het bijbehorende tabellenboekje. Behalve de gebruikelijke tabellen met periodiek systeem, overzicht van de ionen en valentie-schema, is er een aardige tabel met isostere moleculen en groepen, en zijn er fraai gekleurde schema's van de electronenverdelingen en electronenniveaus van de elementen en van de atoom- en ionstralen.

J. A. A. Ketelaar.

Korte economische berichten

Commerciële oriënteringsreizen.

In April en Mei zullen door medewerkers van het Afrika Instituut, Coolsingel 58, Rotterdam, oriënteringsreizen worden gemaakt naar de volgende Afrikaanse gebieden:

1. de Unie van Zuid-Afrika, Zuid-Rhodesië.
2. Marokko.

Beide reizen zullen aansluiten op de jaarbeurzen resp. in Johannesburg en Casablanca waar economische medewerkers in de door de Economische Voorlichtingsdienst verzorgde Nederlandse stands voorlichting zullen geven over de mogelijkheden van de handel met ons land.

Personalia

Op 20 Februari j.l. was het 50 jaar geleden, dat Dr. G. C. A. van Dorp, geboren te Arnhem, thans wonende te Katwijk aan den Rijn, aan de Leidse Universiteit werd bevorderd tot doctor in de scheikunde.

* * *

Drs. F. Oliemans te Amsterdam is met ingang van 1 Maart 1954 benoemd tot ingenieur bij de Octrooiraad te 's-Gravenhage.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer J. Bussink.

* * *

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer S. Middelhoek.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer H. A. Zondag.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer J. A. Hogendoorn.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 26 December 1953 onder 139 genoemde candidaat lid is thans aangenomen als buitengewoon lid van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

201. Meyer (J.), tech. stud., 's-Gravenhage, J. Bildersstraat 18; voorgesteld door Ir. J. R. A. Baas te Delft en Drs. H. F. W. Kleyn te Amsterdam.
202. Mooring (Chr. I.), cand. scheik. ing., Voorburg, Z.H., Kon. Wilhelminalaan 101; voorgesteld door Prof. Dr. P. Karsten en Ir. H. L. Kiës, beiden te Delft.
203. Piek (T.), chem. stud., Hilversum, Fred. v. Eedenlaan 8; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink te Amersfoort en Drs. J. A. Vliegthart te Utrecht.
204. Posthumus (Drs. H. P.), Olst, A. G. Dekkerlaan 30, apotheker bij de N.V. Philips Roxane; voorgesteld door Dr. K. J. Keuning en Jhr. Dr. D. van Foreest, beiden te Bussum.
205. Scheepens (Ir. C. A.), 's-Gravenhage, Tuinfluiterslaan 3 A, leraar M.O.; voorgesteld door Dr. H. J. van Opstall en Ir. C. M. R. Davidson, beiden te 's-Gravenhage.
206. Vries (Ir. Tj. de), l.i., Bennekom, Grindweg 232; voorgesteld door Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo en Drs. F. W. Broekman, beiden te Wageningen.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 43: Cappelle (Ir. A. E. F. van), Amsterdam-Z., Frans v. Mierisstraat 101 II.
- .. 51: Dijkema (Dr. K. M.), Badhoevedorp, Zilvermewestraat 40.
- .. 53: Ent (Ir. J. M. van der), Heemstede, Herenweg 192.
- .. 58: Gitsels (Dr. H. P. L.), Winschoten, Boschplein 9 c.
- .. : Gonggrijp (Ir. J. H.), 's-Gravenhage, Frankenslag 148.
- .. 66: Heymann (D.), chem. cand., Amsterdam-C., Egelandiersgracht 128 III.
- .. 78: Ko Swan Djien (Ir.), Bandoeng, Java, Djalan Was-toekantjana 57 A.
- .. 79: Komor (Ir. T.), Wassenaar, Teylingerhorstlaan 17.
- .. 83: Kuntze (Drs. C. F. H.), Hoogvliet (Z.H.), Bahreinstraat 1 B.
- .. : Lange (H. de), Huizum bij Leeuwarden, Pr. Juliana-laan 2.
- .. 89: Lotgering (Dr. F. K.), Eindhoven, Boschdijk 428.
- .. 104: Poort (Drs. C.), Del't, Vermeerstraat 9.
- .. 105: Potjewijd (Dr. T.), Winschoten, Blijhamsterstraat 46.
- .. 107: Regt (Mej. H. J. B. de), chem. stud., Leiden, Breesstraat 9.
- .. 121: Stoop (J. E. A. M.), ap., Borne, Grotestraat 179.
- .. : Stuy (Drs. J. H.), Eindhoven, Floresstraat 12.
- .. 124: Thieme (Dr. J. G.), Munster, Westfalen, Duitsland, Mecklenburgerstraat 18 I.
- .. 140: Wijga (Dr. P. W. O.), Bussum, Corverlaan 18.

Contributie 1954

In de eerste week van Januari van dit jaar werd aan alle leden der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging een kaart gezonden met het verzoek de over 1954 verschuldigde contributie te storten op postrekening 7680 van de Vereniging te 's-Gravenhage of over te schrijven op de rekening der Vereniging bij de Amsterdamsche Bank te 's-Gravenhage.

Velen hebben gevolg gegeven aan dit verzoek en hebben daardoor werk, tijd en kosten aan de Vereniging bespaard. Maar velen ook hebben zich tot nu toe niet van die plicht gekweten.

Op deze laatste doet het Algemeen Bestuur een dringend beroep om hun contributie over 1954 benevens eventueel verschuldigd abonnement op het Recueil zeer spoedig te betalen.

Hun, die uitstel van betaling tot later in het jaar of om dringende redenen betaling in termijnen wensen, wordt verzocht hiertoe tijdig een verzoek bij het Algemeen Bestuur in te dienen.

De contributie bedraagt:

- f 20.— voor gewone leden in Nederland en de overzeese Rijksdelen benevens Indonesië; Recueil f 10.—.
- f 22.— voor gewone leden in het buitenland; Recueil f 10.—.
- f 10.— voor buitengewone leden (studenten); Recueil f 6.—.
- f 11.— voor gewone leden van de Vlaamse Chemische Vereniging of van de Société Chimique de Belgique¹⁾.
- f 6.— voor studentleden van beide hiervoor genoemde verenigingen¹⁾.
- f 17.— voor leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs en van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging.
- f 5.— voor huisgenootleden.

De aandacht wordt er op gevestigd, dat leden, die hun maatschappelijke loopbaan beëindigen, op hun verzoek slechts de helft der normale contributie behoeven te betalen en zij, die 40 jaar onafgebroken lid zijn geweest, geheel van contributiebetaling kunnen worden vrijgesteld.

De contributie voor gewone, resp. buitengewone leden der Indonesische Chemische Vereniging (geassocieerd lid van de Kon. Ned. Chem. Ver.) bedraagt in Ned. courant f 10.—, resp. f 5.—¹⁾.

De contributie als geassocieerd lid van de Vlaamse Chemische Vereniging bedraagt voor onze gewone leden 175 B.Frs. (f 13.65) en voor onze buitengewone leden 100 B.Frs. (7.80).

De contributie als geassocieerd lid van de Société Chimique de Belgique bedraagt voor onze gewone leden 200 B.Frs. (f 15.60), voor onze buitengewone leden 75 B.Frs. (f 5.85).

In de contributie van de Société Chimique de Belgique is niet begrepen het abonnement op l'Industrie Chimique Belge. Dit bedraagt voor beide soorten geassocieerde leden 50 B. Frs. (f 3.90).

¹⁾ Men wordt verzocht, voor zover dit vroeger niet is geschied, een verklaring van de Vereniging, waarvan men gewoon lid is, te zenden.

Gereduceerde contributie

Krachtens besluit van de Algemene Vergadering kan het Algemeen Bestuur de contributie van gewone leden, op hun verzoek, als volgt vaststellen:

a. voor hen, die op 1 Januari ongehuwd zijn:

- bij een totaal-inkomen kleiner dan f 3000.— op f 5.—;
- bij een totaal-inkomen van f 3000.— tot f 3500.— op f 10.—.

Onder inkomen wordt hierbij verstaan het zuivere inkomen naar de laatste bekende aanslag in de Rijksinkomsten- of loonbelasting, behoudens sindsdien ingetreden belangrijke wijzigingen.

b. voor hen, die op 1 Januari gehuwd zijn:

- bij een totaal-gezinsinkomen kleiner dan f 3500.— op f 5.—;
- bij een totaal-gezinsinkomen van f 3500.— tot f 4500.— op f 10.—.

Onder gezins-inkomen wordt hierbij verstaan het gezamenlijke inkomen van het lid, echtgenote (echtgenoot) en inwonende kinderen, die eigen inkomsten hebben.

De reductie moet voor 15 Maart van het jaar, waarvoor de contributie verschuldigd is (door hen, die in de loop van het verenigingsjaar als lid toetreden, binnen een maand nadat zij de kennisgeving van hun inschrijving hebben ontvangen), worden aangevraagd (ook door hen, die reeds vroeger reductie hebben genoten). Het Algemeen Bestuur behoudt zich het recht voor reductie te weigeren, indien deze niet op tijd is aangevraagd of indien de aanvrager — na daartoe te zijn uitgenodigd — naar de mening van het Algemeen Bestuur niet voldoende aannemelijk maakt, dat de verstrekte gegevens juist zijn.

Een gereduceerde contributie van f 5.— moet worden voldaan binnen een maand, nadat de reductie is toegestaan, een gereduceerde contributie van f 10.— in ten hoogste 2 gelijke termijnen, waarvan de ene vervalt binnen een maand, nadat de reductie is toegestaan, de andere 3 maanden later.

Indien leden, aan wie reductie op de contributie is toegestaan, in de loop van het verenigingsjaar in omstandigheden komen te verkeren, waarin het betalen der normale contributie voor hen

geen bezwaar meer oplevert, verwacht het Algemeen Bestuur, dat zij de betaalde contributie tot het normale bedrag zullen aanvullen.

De abonnementsprijs van het Recueil is voor alle gewone leden gelijk en bedraagt f 10.— per jaar. Dit bedrag moet in zijn geheel, tezamen met de eerste termijn der contributie, worden voldaan.

Secties

Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie.

Conference on Oxidation Processes — May 1954.

6—8 May 1954 Amsterdam *).

As announced earlier (Chem. Weekblad 49, 917 (1953)) a Joint Conference of the Institution of Chemical Engineers and the Chemical Engineering Group of the Society of Chemical Industry with the Royal Institution of Engineers (Chemical Engineering Group) of the Netherlands and the Royal Netherlands Chemical Society (Section for Chemical Technology) on Oxidation Processes will be held at Amsterdam *), Koninklijk Instituut voor de Tropen (Royal Tropical Institute), Mauritskade 63, from May 6th to May 8th.

May 6th — Morning session, 9.00—13.00 hours.

Chairman: Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman.

Introduction to the Conference by the Chairman.

Dr. P. Mars and Prof. Dr. D. W. van Krevelen (Netherlands State Mines), Oxidations carried out by means of vanadium pentoxide catalysts.

Dr. G. Wietzel (Imhausen Werke), Manufacture of synthetic fatty acids by oxidation of paraffinic hydrocarbons by molecular oxygen.

May 6th — Afternoon session, 14.30—17.30 hrs.

Chairman: Sir Harold Hartley.

Dr. G. H. Twigg (Distillers Company, England), The kinetics of liquid phase oxidation.

Mr. R. M. Cole and Mr. A. W. Fairbairn (Shell Development Company, U.S.A.), The development of a process for the manufacture of p-tertiary-butylbenzoic acid.

Dr. J. P. Fortuin and Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman (Technical University, Delft), Preparation of cumene hydroperoxide.

May 7th — Morning session, 10.00—13.00 hrs.

Chairman: Prof. Dr. D. W. van Krevelen.

Mr. A. M. Clark (British Oxygen Company), The provision of oxygen for industrial processes.

Prof. Dr. E. Bartholomé (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, A.G.), The B.A.S.F.-process for production of acetylene by partial oxidation of gaseous hydrocarbons.

Dr. F. J. Dent (West Midlands Gas Board, Birmingham), Gasification of coal with oxygen.

May 7th — Afternoon session, 14.30—17.30 hrs.

Chairman: Prof. F. H. Garner.

Prof. M. B. Donald and Mr. J. C. Glover (London University), Air oxidation of benzene to phenol.

Mr. W. J. B. Chater (British Oxygen Company), Oxidation processes in the steel industry.

Mr. A. F. Lindsay (Imperial Chemical Industries, Ltd.), Nitric acid oxidation design in the manufacture of adipic acid from cyclohexanol and cyclohexanone.

Summary of Conference by the Chairman.

The Conference language will be English.

Preprints will be made available to members of the Conference who return application forms before 1st of April 1954.

The papers will be published in "Chemical Engineering Science".

May 8th — It is expected that excursions will be arranged:

- a) to the Refinery of the "Bataafsche Petroleum Maatschappij" (Royal Dutch/Shell Group) at Rotterdam—Pernis, with boat-trip through the harbour of Rotterdam;
- b) to the bulbfields.

*) Not The Hague as previously intimated.

In order to enable the Netherlands Organising Committee to proceed with the preparations of the Conference, it will be appreciated if persons, who wish to attend the Conference inform the Secretary of the Netherlands Committee — Donarstraat 1, Amsterdam-Z., Holland — at their earliest convenience and not later than April 1st.

Application forms will be sent upon request.

The Netherlands Organising Committee,
H. VERSCHOOR, Secretary.

Amsterdam, February 1954.

* * *

In samenwerking met de Afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs wordt op Woensdag 17 Maart 1954, des avonds om 8 uur, een bijeenkomst gehouden te Amsterdam in het gebouw van de Amsterdamse Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732.

Als spreker treedt op Ir. M. Buis (Engeland), die een voordracht zal spreken over: „Koolstof en grafiet als werkstof voor industriële toepassingen”.

De volgende punten zullen worden besproken: Voorkomen in de natuur; bereidingswijzen; fysische en chemische eigenschappen; verwerkingsmethodes; koolstofbekledingen; wastorens; warmte-uitwisselaars; toepassingen in de chemische industrie; kosten.

Leden van de Amsterdamse Chemische Kring die voor bovengenoemd onderwerp belangstelling hebben, worden hierbij uitgenodigd tot het bijwonen van deze voordracht.

De Secretaris,

Dr. Ir. G. S. v. d. VLIES.

* * *

Op Donderdag 14 Januari jl. organiseerde de Sectie in samenwerking met de Afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs een vergadering in het gebouw van het Koninklijk Instituut te 's-Gravenhage.

Op deze vergadering, die voorgezeten werd door Ir. C. J. Asselbergs, sprak Professor J. M. Smith van de Purdue University U.S.A. over het onderwerp „Future Trends of Chemical Engineering Education in the U.S.A.”.

Prof. Smith belichtte in het bijzonder het facet van de fundamenteel wetenschappelijke vorming van de Chemical Engineer. Naar zijn mening heeft men in de Verenigde Staten tot dusver te weinig aandacht aan dit punt besteed. Hij ziet de toekomstige ontwikkeling in de Verenigde Staten dan ook zo, dat de opleiding van Chemical Engineers een bredere fundamentele basis zal krijgen.

De tekst van de lezing zal binnenkort gepubliceerd worden in het Chemisch Weekblad.

De Secretaris,

Dr. Ir. G. S. v. d. VLIES.

Sectie voor Analytische en Microchemie.

Symposium over Polarografie

23 Maart 1954, Amsterdam.

Op Dinsdag 23 Maart 1954 wordt in het Laboratorium voor Algemene en Anorganische Chemie*), Nieuwe Prinsengracht 126 te Amsterdam een symposium gehouden over Polarografie.

Programma:

- 10.30 u.: Opening.
10.35—11.30 u.: Prof. Dr. W. van Tongeren, Amsterdam: Algemene Inleiding over polarografie.
11.30—12.30 u.: Dr. J. de Wael, Laboratorium voor medisch-veterinaire Chemie, Utrecht: Polarografie in de biochemie.
12.30—14.00 u.: Lunchpauze.

Er is gelegenheid om aan een gemeenschappelijke lunch in „Kriterion”, Roetersstraat 34 (enkele minuten gaans van de vergaderzaal) deel te nemen. Prijs f 2.—, inclusief bediening (soep, broodjes, koffie of thee, fruit).
Voor deelneming aan deze lunch wordt men

*) Te bereiken van:

het Centraal Station met lijn 9 en 11, uitstappen halte Artis; het Amstelstation met lijn 5, bij halte Sarphatistraat overstappen op lijn 7, uitstappen halte Nieuwe Kerkstraat; het Station Muiderpoort met lijn 11, uitstappen halte Artis.

verzocht zich voor 10 Maart a.s. bij de secretaris, 2e IJzerstraat 2, Rotterdam, op te geven. Opgave voor deelneming tijdens het symposium is slechts in beperkte mate mogelijk.

14.00—15.00 u.: Drs. F. Freese, Laboratorium Analytische Scheikunde, Amsterdam: Polarografie in de organische chemie.

15.00—16.00 u.: E. Barendrecht, Centraal Laboratorium Staatsmijnen, Geleen: Het ontstaan van een polarografisch analysevoorschrift voor een technisch product.

16.00—16.30 u.: Demonstratie van polarografische bepalingen met de radiometer en de handpolarograaf.

16.30 u.: Sluiting.

In de spreektijden is steeds een kwartier voor discussie begrepen.

Korte inhoud van de voordrachten.

Algemene inleiding over polarografie.

W. van Tongeren.

Plaats van de polarografie onder de electrochemische analysemethoden. Beginsel van de polarografie. Het verband tussen concentratie en de diffusiestroom. Andere bijdragen tot de totale stroomsterkte. Polarografische maxima. Halveringspotentiaal en kwalitatieve analyse. Instrumenten voor het polarografische onderzoek. Polarimetrische (ampèrometrische) titratie.

Polarografie in de biochemie.

J. de Wael.

Allereerst wordt ingegaan op de wijze, waarop metalen in biologisch materiaal kwalitatief en kwantitatief kunnen worden bepaald, speciaal in verband met toxicologisch onderzoek.

Daarna wordt in het kort de polarografie van eiwitten onder toevoeging van Co-zouten behandeld, alsmede de polarografie van ketosteroiden.

Polarografie in de organische chemie.

F. Freese.

Verschillende atoomgroeperingen zijn reduceerbaar of oxydeerbaar aan de druppelende kwikelectrode. In een aantal gevallen heeft het electrodeproces een reversibel verloop, meestal echter is het irreversibel. Het verkrijgen van reproduceerbare en analytisch betrouwbare resultaten is afhankelijk van een aantal factoren, samenhangende met de samenstelling van het milieu, waarin de stof is opgelost. De belangrijkste hiervan is een goede buffering. Dikwijls treden ook golven op, die niet door diffusie worden begrensd, maar door de snelheid waarmee de polarografische actieve vorm uit een in de oplossing aanwezige inactieve kan worden geleverd (kinetische golven). Ook katalytische (verlaging van de waterstof-overspanning) en adsorptieverschijnselen kunnen aanleiding geven tot het optreden van golven. In het kort zal worden ingegaan op het verband tussen polarografisch gedrag en chemische structuur.

Het ontstaan van een polarografisch analysevoorschrift voor een technisch product.

E. Barendrecht.

Bij het ontwerpen van een voorschrift voor de polarografische bepaling van maleïnezuuranhydride en naphtochinon 1—4 in phtaalzuuranhydride werden verschillende moeilijkheden van praktische en theoretische aard ontmoet. De praktische moeilijkheden konden worden overwonnen o.a. door toepassing van de zgn. verdelingspolarografie, waarbij gebruik wordt gemaakt van een fysische scheidingsmethode. De moeilijkheden van theoretische aard betreffen voornamelijk de interpretatie van het gedrag van maleïnezuur bij verschillende pH. In dit verband werd eveneens het gedrag van fumaarzuur bestudeerd.

Chemische Kringen

Apeldoornse Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 2 Maart 1954, des avonds om 20.00 uur in Huize Haytink, Loolaan 25 te Apeldoorn.

Op deze bijeenkomst zal Dr. F. de Boer (Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven) een voordracht houden over *De chemische problemen bij de vervaardiging van televisiebuizen*.

Introductie zal na opgave aan het Bestuur, gaarne worden toegestaan.

Mededelingen van verwante verenigingen

Società Chimica Italiana.

VIIe Nationale congres over zuivere en toegepaste chemie.

Van 30 Mei tot 5 Juni 1954 wordt het in hoofde genoemde congres te Genua en Liguria gehouden.

De te behandelen onderwerpen, het gehele gebied der chemie betreffende, zijn verdeeld over 23 secties.

Belangstellenden in dit congres wordt verzocht naam en adres voor einde Februari a.s. op te geven aan: La Società Chimica Italiana, Via Quattro Novembre 154, Roma, Italia. Zij ontvangen dan het volledige programma en alle nodige gegevens, waarna zij al dan niet kunnen besluiten aan het congres deel te nemen.

Zij, die een mededeling voor het congres wensen aan te bieden, moeten voor eind Maart de titel en een resumé (in duplo) inzenden, terwijl het manuscript (eveneens in duplo) voor eind April moet zijn ingezonden.

Aan het congres zullen bezoeken aan industrieën in Genua en Liguria worden verbonden.

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Fachgruppe Körperfarben und Anstrichstoffe.

Frühjahrstagung „Körperfarben und Anstrichstoffe“
21—13 April 1954:

Voorlopig programma:

Woensdag 21 April. Kurhaus, Bad Dürkheim, über anstrich-technische Forschung und insbesondere über die der Filmquelle, Prof. Dr. Ir. J. D'Ans.

Die hemmende Wirkung verschiedener Anstrichsysteme auf das Eindringen von Feuchtigkeit in hölzerne Probekörper, Dr. R. S. Dantuma.

Untersuchungen über die Quellung von Oelfilmen in Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, Dr. R. J. R. Singer.

Donderdag 22 April. 9—12.30 uur. Ludwigshafen a. Rh. Gezamenlijke bijeenkomst met de Vakgroep „Kunststoffe und Kautschuk“. 15—17.45 uur. Bad Dürkheim.

Die Lackindustrie und die Entwicklung der Kunststoffe, Dr. B. Cyriax.

Entwicklungstendenzen der Lackindustrie, Prof. Dr. K. Hamann.

Kunststoffverarbeitungsverfahren und Oberflächengestaltung, Dr. Ing. K. Mienes.

Über die mechanischen Eigenschaften von Anstrichfilmen, Dr. H. W. Talen.

Über die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Anstrichen, G. Fuchslocher.

Ungenanntes Thema, Dr. D. Cannegieter.

Über die Löslichkeit von Celluloseacetobutyrat, Dr. H. Meckbach.

Aanmeldingen en aanvragen voor het reserveren van kamers te richten tot Dr. B. Cyriax, p.A. Badische Anilin & Soda-Fabrik A.G., Leuschnerstrasse 47, Ludwigshafen a. Rh. (18), Deutschland.

Mededelingen van verschillende aard

Stichting Centraal Instituut voor Fysisch-chemische Constanten.

Nieuwe rapporten.

Zo juist zijn de volgende rapporten verschenen:

Synthesis, refractometric constants and some other physical properties of a homologous series of branched alkenes, by J. P. Schuhmacher and J. P. Wibaut with the collaboration of G. B. Paerels, en

Vloeistof-damp-evenwichtsmeting I.

Beschrijving van een nieuw toestel voor de bepaling van vloeistof-damp-evenwichten door Dr. M. W. Smit en J. H. Ruyter, chem. cand. met een woord vooraf door Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg, secretaris van het Bestuur van de Stichting C.I.P.C.

Beide rapporten worden op aanvraag bij Prof. Smittenberg, (Biltstraat 172, Utrecht) aan belangstellenden gratis toegezonden.

Internationaal symposium over macromoleculen.

27 September—3 October 1954, Milaan en Turijn.

Van 27 September tot 3 October 1954 zal in Milaan en Turijn een symposium over macromoleculen worden gehouden onder

auspiciën van de Commissie voor macromoleculaire chemie van de International Union for Pure and Applied Chemistry. De te behandelen onderwerpen zijn

1. Karakterisering van polymeren in verband met hun toepassingen.
 - a. molecuulgewicht en molecuulgewichtsverdeling.
 - b. vertakking en brugvorming.
 - c. kristallisatie.
2. Vormingsreacties van macromoleculen.
3. Transformatiereacties van macromoleculen.
4. Bereiding en eigenschappen van „block polymers” en „graft polymers”.

Manuscripten dienen voor 30 April te worden ingezonden, voorzien van een samenvatting in drievoud die de omvang van 400 woorden niet te boven gaat. Voor de onderwerpen 1a, b en c aan Prof. A. Nasini, Istituto Chimica Università, Corso Massimo d'Azeglio 18, Torino, Italia; en voor de onderwerpen 2, 3 en 4 aan Prof. G. Natta, Istituto Chimica Ind. Politecnico, Piazzale Leonardo da Vinci 32, Milano, Italia.

De artikelen zullen met de discussie worden gepubliceerd in een speciaal nummer van „La Ricerca Scientifica”, en dienen in de Engelse, Franse, Duitse of Italiaanse taal te zijn geschreven. Deelnemers aan het symposium zullen de voordrukken tegen een matige prijs kunnen ontvangen.

Bond voor Materialenkennis.

Nieuw adres.

Het nieuwe adres van het Bureau is Koninginnegracht 41, 's-Gravenhage, tel. K 1700—115817.

Wij ontvingen:

(29) Verslag omtrent de bevindingen en handelingen van de Keuringsdienst van Waren voor het gebied Dordrecht in 1952.

(30) Van de Hoofdkommissie voor de Normalisatie in Nederland een keurig uitgevoerd boekje „De Technische Raad”, 57 pp., formaat B 5, uitgegeven ter gelegenheid van de 100ste vergadering van deze raad, waarin een beeld wordt gegeven van de wijze waarop hij zijn voor onze welvaart zo belangrijke dienende taak vervult. Aan allen, die belangstellen in Normalisatie c.a., wordt dit prettig leesbare herinneringsboekje warm aanbevolen.

Van het Vezelinstituut T.N.O., Delft.

(31) V.I. Pamflet no. 33, Papier uit mengsels van katoenen lompen en rayon, door Ir. G. van Nederveen en Ir. G. H. Hellenberg.

(32) V.I. Pamflet no. 37, De bepaling van het vochtgehalte in vezelmateriaal volgens de methode van Karl Fischer, door Ir. F. L. J. van Lamoën en Ir. H. Borsten.

Van de Société chimique de France,

(33) Extrait du „Bulletin de la Société Chimique de France”, Notice sur Arnold Frederik Holleman (28 août 1859—11 août 1953) par M. Marcel Delépine, membre de l'institut, Président d'Honneur de la Société.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

- * Itallie-Bijlsma, Toxicologie en gerecht. scheikunde.
- * Schoorl, Organische Analyse II, III.
- * Commentaar op de Ned. Pharmacopee I, II.
- * Michaelis, Oxydations-Reductions-potential.
- * Bacher en Goudsmit, Atomic Energy States 1932.

Ter overneming aangeboden:

- Allport, Chemistry and pharmacy of vegetable drugs 1943.
- Jenkins, Quantitative pharmaceutical chemistry 1949.
- v. d. Wielen, Leer- en handboek der recepteerkunde I 1947.
- de Sonnevile, Universele textielkunde 1947.
- Dijkmeyer, Textiel II, spinnen.

- Miller, Plantphysiology 1938.
 Thorpe, Biochemistry for medical students.
 Steinmetz, Codex vegetabilis.
 Allport, Chemistry and pharmacy of vegetable drugs 1943.
 Jenkins, Quantitative pharmaceutical chemistry 1949.
 v. d. Wielen, Leer- en handboek der recepteerkunde I 1947.
 de Soneville, Universele textielkunde 1947.
 Dijkmeyer, Textiel II, spinnen.
 Miller, Plantphysiology 1938.
 Thorpe, Biochemistry for medical students.
 * Official and tentative methods of analysis of the Assoc. Offic. Agricultural Chemists, sixth ed. 1945.
 Kwalitatieve Chemische Analyse door C. J. v. Nieuwenburg, 1945.
 * Green c.s., Currents in biochem. research 1946.
 Cristol, Précis de chimie biol. médicale 2e dr. 1928.
 Steensma, Klinisch laboratoriumboek 6e dr. 1944.
 Kaartsysteem van Voeding, Kaart 1 — 634 (1939—1947).
 Die Naturwissenschaften, 24—30 (1936—1942) geb.
 Experientia, 1—5 (1945—1949) geb.
 Lijst van tabellen, Ned. Chem. Ver. 17e druk, 1951.
 * E. von Lommel, Experimentalphysik 27e dr. 1923.
 F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 1921.
 H. Bremekamp, Part. Differentiaalvergelijkingen, 1939.
 F. Emich, Mikrochem. Praktikum 1924.
 Riecke, Lehrb. d. Physik 1e deel, 1918.
 O. Lange, Chemisch-technische Voorschriften 1916.
 J. Kohnstamm, Warmteleer 1915.
 Ch. Fabry, Elements de thermodynamique, 1938.
 F. Junker, Differentialrechnung, (S.G.).
 * Gibb, Optical methods of chem. Analysis, 1942.
 E. M. Bruins, Inleiding in de mathesis.
 Grimsehl, A textbook of physics, Vol. I, Mechanics.
 Wibaut, Wibaut-van Gastel, Pract. d. org. chemie.
 Van der Waals-Kohnstamm, Thermodynamik I en II.
 Ketelaar, De chemische binding 1947.

De enige van een inzender afkomstige opgave of de eerste van een serie van eenzelfde inzender afkomstige opgaven is met een ster gemerkt.

Reflectanten kunnen daardoor volstaan met insluiting van eenmaal porto voor doorzending van brieven welke betrekking hebben op van eenzelfde inzender afkomstige opgaven.

Ingezonden

Geachte Redactie,

In mijn artikel „Algemene organen ten behoeve van de levensmiddelen-technologie in Nederland”, in Uw nummer van 30 Januari j.l. heb ik uitgesproken, dat de sfeer van de zuivel voor deze bemoeienis baanbrekend is geweest. Deze uitspraak heeft thans Prof. B. Sjollema herinnerd aan het aandeel, dat hij omstreeks de eeuwwisseling aan dit baanbrekende werk heeft gehad. Inderdaad, als dit mij bekend was geweest, zou ik het als de best mogelijke toelichting van mijn uitspraak hebben vermeld. In het artikel van Dr. A. J. Swaving „De Nederlandse botercontrole onder rijkstoezicht”, pp. 63—81 van het „Volksvoedingsboekje”, een algemeen overzicht onder redactie van A. van Raalte en J. Straub (Amsterdam 1923) wordt wel de boteroorlog en het R.M.W.-getal besproken, maar Sjollema's naam wordt daarin niet genoemd.

Met toestemming van Prof. Sjollema verzoek ik U zijn — voor mij persoonlijk bedoelde — hiervolgende brief voor Uw lezers te publiceren, met deze korte inleiding van mij. Prof. Sjollema was destijds (sinds 1895) Directeur van het Rijkslandbouwprefstation te Groningen.

J. Straub.

Mag ik zo vrij zijn om naar aanleiding van Uw artikel in het Chemisch Weekblad van 30 Januari 1954 te wijzen op een onderzoek waarin ik omstreeks 1900 aantoonde, dat in de pens van koeien, o.a. uit suikers vluchtige vetzuren worden gevormd die in de melk overgaan en het gehalte aan deze zuren in de boter belangrijk verhogen. Het werd o.a. gepubliceerd in de verslagen van de Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, 1902 p. 574 en in de Berichte van het Congres voor toegepaste Chemie te Berlijn van 1903, zie ook de Blauwboeken en Landbouwk. Onderzoekingen 1901/02 en 1902/03. Het is van veel belang geweest voor het herstel van de reputatie van onze boter in het buitenland, vooral in België en Frankrijk, waarmede wij toen wat men noemde een boteroorlog hadden. Onze boter werd nl. in sommige tijden (vooral in de herfst) wegens het lage gehalte aan vluchtige vetzuren verklaard vervalst te zijn

met margarine. Mijn onderzoek deed zien, dat dit verschijnsel een gevolg was van lage gehalten aan gemakkelijk verteerbare (of in de pens omzetbare) koolhydraten o.a. suikers in het gras. Met de koppen van suikerbieten kon ik in ca. 48 uren het gehalte aan vluchtige vetzuren normaal doen worden. Dit ging o.a. ook met suiker en voederbieten. Het bleek mij bovendien dat alleen in het melkvet van herkauwers vluchtige vetzuren van betekenis voorkomen. Door proeven in vitro met micro-organismen uit de pens kon ik bevestigen, dat deze organismen in staat zijn met suikers vluchtige vetzuren te vormen. Dit onderzoek bracht mij er later toe om na te gaan of in de pens ook uit eenvoudige N-verbindingen eiwit wordt opgebouwd. In vitro kon ik dit aantonen, o.a. uit NH_4 -zouten en ureum plus glucose. Het eiwit (onoplosbaar) bevatte o.a. tryptophaan en tyrosine. Dit onderzoek is door anderen vele jaren later bevestigd. (Voor mijn onderzoek zie verslagen Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, 1922; Proceedings 25, 482). Deze synthese wordt thans algemeen aangenomen.

Dank zij de bovenvermelde verklaring voor de lage gehalten aan vluchtige vetzuren in de boter in sommige maanden — vooral de herfst — van de weidegang, verdween de bewering omtrent de vervalsing van onze boter.

Minister van Houten had destijds een wetsontwerp laten opmaken, dat hij met mij besprak. Ik zei woordelijk: „Excellentie daarmede sanctioneert U het knoeien; wat ik hem heb uitgelegd. Hij wilde nl. een grens voor het R.M.W.-getal invoeren. Dit zou tot gevolg hebben gehad dat aan boter met hogere cijfers margarine zou worden toegevoegd.

Het komt mij voor dat het bovenstaande — nl. dat over de boteroorlog en mijn onderzoek en de gevolgen er van — in het artikel wel op zijn plaats zou zijn geweest.

Wellicht is vermelding er van niet geschied doordat het te veel uit de oude doos is en de literatuur het weinig vermeldde.

B. Sjollema.

1 Februari 1954.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 8.

De N.V. Handel en Industrie Mij (H.I.M.) vraagt voor haar Inertolfabriek te Velsen in verband met de uitbreiding van het laboratorium een bekwaam verfchemicus en een research-chemicus, bij voorkeur met academische opleiding.

De N.V. Mij tot Expl. der Vereenigde Oliefabrieken „Zwijndrecht” te Zwijndrecht vraagt voor spoedige indienstneming drie scheikundig ingenieurs.

Ter voorbereiding van de in het leven te roepen organisatie(s) tot bestrijding van de vervuiling der openbare wateren in de provincie Utrecht is van provinciewege ingesteld de „Commissie Afvalwaterzuivering Utrecht”. Deze commissie vraagt een academisch gevormde biochemicus of technoloog.

Agenda van vergaderingen

- 2 Maart: Apeldoornse Chemische Kring (Apeldoorn): Dr. F. de Boer, De chemische problemen bij de vervaardiging van televisiebuizen. Zie Chemisch Weekblad pg. 174.
- 10 Maart: Vereniging voor Statistiek (Utrecht). Statistische Dag 1954. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 143.
- 12 Maart: Nederl. Natuurkundige Vereniging (Utrecht). Wetenschappelijke vergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 142.
- 17 Maart: Sectie voor Chem. Technologie en Bedrijfschemie (Afd. Chem. Tech. K.I.v.I. en Amsterdamse Chemische kring (Amsterdam)): Ir. M. Buis, Koolstof en grafiet als werkstof voor industriële toepassingen. Zie Chem. Weekblad pg. 174.
- 20 Maart: Nederl. Genetische Vereniging (Utrecht). Symposium over Genetica en resistentieverschijnselen. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 143.
- 23 Maart: Sectie voor Analytische en Microchemie (Amsterdam). Symposium over polarografie. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 174.