

# OVER HET GEBRUIK DER ATMOSFERISCHE STIKSTOF ALS KUNSTMEST.<sup>1</sup>

DOOR

Dr. A. J. BOKS.

---

(Slot).

't Zij mij ten slotte vergund, nadat ik de theorie zoolang aan het woord liet, ook de practijk een plaats te gunnen.

Vooreerst wil ik twee mislukte pogingen om salpeter in het groot uit de lucht te maken, vermelden. De toestellen die gebruikt werden, waren te ingewikkeld. De opbrengst bleek niet voldoende, en om die te vermeederen moesten de toestellen nog gecompliceerder worden. Dit gaf aanleiding tot meerdere verspilling van arbeidsvermogen, hetgeen weer eene mindere opbrengst tengevolge had.

In 1902 werd aan de Niagarawatervallen, met het niet geringe kapitaal van 2,5 millioen gulden, door de *Atmospheric Products Co.*, onder leiding van BRADLEY en LOVEJOY het eerst eene fabriek opgericht. Er werd gebruik gemaakt van electriche strooinen met 8000—10000 volt. Het voornaamste apparaat was een cylinder, die aan de binnenzijde vele fijne metaalspitsen droeg; daarbinnen was aangebracht een

---

<sup>1</sup>) Na het afdrukken van het eerste deel van dit opstel vond ik in eene verhandeling van Dr. Frank eene opgave van de productie van ammoniumsulfaat. Deze zou voor de geheele aarde 500.000 ton bedragen met eene vermeederding van 25.000 ton per jaar. De jaarproductie zou dus niet, zooals ik op andere plaatsen vond, stationair blijven (pag. 278); de vermeederding zou echter veel grooter moeten worden, en dit is onwaarschijnlijk, wilde het  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  de chilisalpeter vervangen.

tweede gelijkvormige cylinder, evenwijdig aan den buitensten. De kleinere cylinder droeg metaalspitsen aan den buitenkant. Nu werden de beide cylinders aan de verschillende polen van een gelijkstroomdynamo verbonden, waardoor tusschen de metaalspitsen talrijke kleine lichtbogen ontstonden. Door den binnensten cylinder snel rond te draaien om zijne as, werden de lichtbogen uitgerekend, als de afstand tusschen de spitsen van den binnensten en buitensten cylinder grooter werd, door de draaiing uitgedoofd; om daarna tusschen twee andere spitsen weer te ontstaan. De lucht, die snel tusschen de beide cylinders werd doorgevoerd, werd aldus onderworpen aan de inwerking van talloze kleine lichtbogen, welke voortdurend van plaats wisselden. Om de inwerking zoo sterk mogelijk te maken, moest het aantal spitsen vermeerderd worden; dit heeft echter een grens in het nuttig effect evenals de draaiende electroden van VON LEPEL. De opbrengst kon niet voldoende vermeerderd worden om ze rendable te maken, zoodat bleek, dat in de methode zelf de fout zat, waardoor ze is mislukt.

Niet beter is het tot nu toe de tweede onderneming van KOWALSKI en MOSCICKI gegaan. Deze voerden lucht door een wisselstroom-lichtboog van 50000 volt spanning met eenige duizenden onderbrekingen. Ook hiervoor waren zeer dure en gecompliceerde apparaten noodig, en deze waren ook hier de oorzaak van de voorloopige mislukking der onderneming. De proefnemingen worden echter in Zwitserland nog voortgezet.

Dat de hoogleeraar in de Physica aan de Universiteit te Christiana C. BIRKELAND en de ingenieur S. EIJDE beter geslaagd zijn dan de beide voorgangers, terwijl we voor de toekomst nog gunstiger resultaten mogen verwachten van de door deze Noren uitgewerkte methode, is voornamelijk te danken aan den eenvoud van hunne apparaten. Eene ontdekking van prof. BIRKELAND maakte dezen eenvoud mogelijk. Door hem werd namenlijk opgemerkt, dat de lichtboog van een wisselstroom met niet te hooge spanning den vorm van een dunne schijf aanneemt, wanneer die lichtboog ontstaat tusschen de polen van een electromagneet, die door een gelijkstroom wordt gevoed. De aequatoriaal tusschen de polen plaatst zich dan loodrecht op de magnetische krachtlijnen. Zooals reeds bekend was, tracht een magneet, gebracht in de nabijheid van een lichtboog, dezen van de electroden te verwijderen; de lichtboog wordt daardoor voortdurend grooter en verdwijnt eindelijk, wanneer de magneet sterk genoeg is. De spanning tusschen de electroden wordt nu, daar geen ontlading meer plaats grijpt, grooter en een nieuwe lichtboog verschijnt, die weer grooter wordt en, na «uitgeblazen» te zijn door de

magneet, weer opgevolgd wordt door een derden, enz. In plaats van een enkelen lichtboog komt dus eene opeenvolging van lichtbogen. Prof. BIRKELAND plaatste nu de electroden tusschen de beide polen van de magneet, voedde de electroden met een gelijkstroom en den magneet met een wisselstroom of omgekeerd. Het verschijnsel, dat aldus waargenomen wordt, is eenigszins te vergelijken met de steeds grooter wordende cirkelvormige golven, die op water ontstaan, wanneer daarin een steen wordt geworpen. De opeenvolgende lichtbogen vormen nu kringen met steeds grooter wordenden diameter en het midden tusschen de electroden als middelpunt. De zeer groote snelheid der opeenvolging maakt, dat men eene rustige schijfvormige vlam meent te zien, die een loeiend geluid maakt.

EIJDE maakte deze vinding pasklaar voor de techniek. Evenzoo is onder diens leiding het scheikundig gedeelte van het proces voor de bereiding van stikstofzuurstofverbindingen in het groot uitgewerkt.

De twee polen van de magneet zijn gebouwd midden in twee tegenover elkaar liggende zijvlakken van den oven, die den vorm heeft van eene langwerpige platte doos. De oven is gemaakt van vuurvaste steen en aan de binnenzijde met koper bepantserd. De electroden, die evenwijdig met de zijvlakken in den oven zijn aangebracht, zoodat ze met de magneet een kruis vormen, bestaan uit holle koperen buizen, waardoor, om ze af te koelen, water circuleert. De kanalen, waardoor de lucht met een krachtigen stroom in de vlam wordt gevoerd, liggen in den vuurvasten steen opgesloten om de lucht vóór te warmen. Zemonden alle uit in de onmiddellijke nabijheid van de schijfvormige vlam; zoodat de lucht van weerszijden loodrecht op de vlamschijf binnenkomt, deze naar alle richtingen volgens den straal doorloopt, en langs de electroden uittreedt.

Het gasmengsel, dat den oven verlaat, bestaat uit vrije stikstof en zuurstof met slechts ruim 1 pCt. NO. Het heeft eene temperatuur van  $600^{\circ}$  à  $725^{\circ}$ . Bij deze temperatuur heeft reeds lang geen merkbare verschuiving van het evenwicht meer plaats. Dit uitstroomende gasmengsel wordt nu, om af te koelen tot de geschikte temperatuur ten einde het NO verder te verwerken en te absorbeeren, door lange buizen geleid. Om de warmte, die hierbij afgestaan wordt, niet verloren te doen gaan, liggen die buizen in pannen, waarin de ten slotte verkregen salpeteroplossingen worden ingedampt. Ook worden de buizen gevoerd door stoomketels en de stoom, die hierbij ontstaat, gebruikt voor het drijven van dynamo's door middel van stoomturbines. Een gedeelte van de warmte, die ontstaan is uit de electricische energie van den lichtboog, wordt aldus weer in electriciteit

omgezet. De nu afgekoelde gassen komen in de oxydatietorens. Hier wordt de snelheid der gassen door den grooten inhoud der torens veel geringer en kan bij de veel lagere temperatuur het NO zich oxydeeren tot NO<sub>2</sub> door middel van de zuurstof, die nog in overvloed in het gasmengsel aanwezig is. De absorbtietorens, die daarop volgen, zijn opgebouwd uit basaltblokken en opgevuld met kwarts, twee in Noorwegen goedkoope materialen. Over het kwarts stroomt voortdurend water, terwijl het NO<sub>2</sub> onder in de torens wordt ingevoerd en daarin opstijgt. Aldus wordt het door het water gedeeltelijk omgezet in salpeterzuur en geabsorbeerd. Het verdunde zuur, dat uit de torens komt, wordt weer opgepompt om nog eenige malen door den toren af te vloeien, totdat het een gehalte van 50 pCt. salpeterzuur heeft verkregen. Dit salpeterzuur wordt met kalk geneutraliseerd en de aldus verkregen oplossing van calciumsalpeter tot kristallisatie ingedampt. Aldus wordt 60 pCt. van het NO geabsorbeerd; om de overgebleven 40 pCt. niet te verliezen wordt ten slotte het gasmengsel in torens gevoerd, die bevoeid worden met een dunne kalkbrei. Hier echter ontstaat niet alleen calciumnitraat, maar ook worden de stikstofoxyden gedeeltelijk omgezet tot calciumnitriet. Deze verontreiniging van den calciumsalpeter met nitriet maakt het mengsel ongeschikt voor kunstmest; men is er echter op zeer goede manier in geslaagd het salpeter te zuiveren, door of het nitriet met ozon, die als bijproduct in den oven ontstaat, te oxydeeren tot nitraat, of het nitriet er uit te verwijderen. Het calciumnitraat zelf is minder geschikt voor kunstmest dan een basisch nitraat, dat ook in de fabriek gemaakt wordt. Het eerste is hygroscopisch, het laatste niet en kan, gemalen tot een droog poeder, over den akker door machines worden uitgestrooid. Het wordt in den bodem door het koolzuur omgezet in het normale nitraat. Het basisch nitraat heeft zelfs in sommige gevallen de voorkeur boven chilisalpeter, omdat het vrij is van perchloraat en ook speciaal voor kalkarme bouwgronden, zooals onlangs gepubliceerde bemestingsproeven hebben bewezen. Behalve den kunstmest levert de fabriek ook nog ammoniumnitraat, dat voor het vervaardigen van explosiefstoffen groote waarde heeft, en zuiver nitriet voor de kleurstoffenindustrie.

Deze werkmethode is het resultaat van langdurige, consequent doorgevoerde en veelvuldig gevarieerde proefnemingen. Nadat eerst eene proefinstallatie bij Arendal voldoende resultaten had gegeven, voornamelijk wat betreft den vermoedelijken prijs van de te winnen producten, om het bouwen van eene groote kostbare fabriek te rechtvaardigen, werd in 1905 te Notodden eene nieuwe inrichting ge-

opend. Hier wordt gewerkt met een wisselstroom van 5000 Volt. De grootste ovens, die eerst in gebruik werden genomen, hadden een vermogen van 200 kilowatt; later werden zelfs ovens gebouwd voor 500 K.W., ofschoon men tegenwoordig meer ovens van 300 K.W. gaat gebruiken, die voordeeliger werken. De vlam in de meeste ovens heeft eene middellijn van 2 Meter. Op dit oogenblik wordt gewerkt door middel van de Tinwaterval, die 2000 Pk. levert. Plannen zijn uitgewerkt om ook nog het arbeidsvermogen van andere grootere watervallen te gebruiken, zoodat de fabriek dan totaal zou kunnen beschikken over 245000 Pk. hetgeen overeenkomt met 180220 K.W.

De tegenwoordige fabriek werkt bevredigend. De opbrengst is per K.W.U. 110 gram watervrij salpeterzuur, terwijl BRADLEY EN LOVEVOY slechts 83 gram zuur verkregen per K.W.U. Deze laatsten hadden reeds eene grootere opbrengst dan vroegere onderzoekers; zookregen bijv. Lord RAILEYGH 49 gr., MUTHMANN en HOFER 70 gr., CROOKES 74 gr. salpeterzuur per zelfde electrische eenheid. De fabriek in Noorwegen voert per minuut aan de verschillende ovens 75000 L. lucht toe en produceert per dag, alles omgerekend op watervrij salpeterzuur, meer dan 1500 K.G. Na de reeds besproken vermoedelijke uitbreiding zullen deze hoeveelheden ongeveer vertienvoudigd kunnen worden. Deze 1500 K.G. watervrij salpeterzuur komen overeen met 730 ton chilisalpeter per jaar; werkelijk een zeer klein deel van de reeds genoemde anderhalf millioen ton, die per jaar verbruikt wordt. Van verdringen van het chilisalpeter door het Noorsche salpeter is voorloopig natuurlijk nog geen sprake; zelfs is berekend, dat het arbeidsvermogen van alle watervallen in Europa niet voldoende is, om met de tegenwoordige opbrengst per Pk. het chilisalpeter te vervangen. BIRKELAND en EYDE meenen, dat met geen ander proces, waarbij lichtbogen gebruikt worden, een gunstiger resultaat kan verkregen worden dan met hun oven. Deze meening wordt gegrond op de volgende overwegingen. De temperatuur der vlam wordt geschat op  $3000^{\circ}$  en, daar de temperatuur der uit den oven stroomende gassen ongeveer  $600^{\circ}$  is, moet volgens de ondernemers ongeveer  $\frac{1}{5}$  deel der lucht direct door de schijfvlam verhit zijn. Het overige  $\frac{4}{5}$  heeft dan gediend om het  $\frac{1}{5}$  dadelijk, als het uit de vlam komt, af te koelen — het evenwicht, dat in de vlam is ontstaan, in te vriezen. De uitstroomende gassen hebben een gehalte van ongeveer 1 vol. pCt. aan stikstofoxyde, dus moet in de vlam ongeveer 5 pCt. aanwezig zijn. Dit gehalte komt aardig overeen met de door NERNST gevonden 5 pCt. voor het evenwicht bij een vlamtemperatuur van  $3000^{\circ}$  ongeveer, zoodat dus de theoretische op-

brengst verkregen zou zijn. De redeneering schijnt niet erg nauwkeurig. In de eerste plaats is de schatting der vlamtemperatuur nog al willekeurig. Op andere plaatsen wordt door B. en E. medegedeeld, dat de temperatuur in hun vlam, wanneer die zoo gunstig mogelijk werkt, 2500° overtreft, hoeveel echter weten zij niet. Zij kan volgens hun opgave 3000°, misschien ook 3500° zijn. Nemen wij een oogenblik deze beide uitersten als de juiste vlamtemperaturen, dan wordt volgens dezelfde redeneering het gehalte in de vlam resp. ruim 4 pCt. of wat minder dan 6 pCt.; want bij een temperatuur van 2500° zou, omdat de uitstroomingstemperatuur 600° is, ruim  $\frac{1}{4}$  deel en als de temp. 3500° is niet geheel  $\frac{1}{6}$  deel der lucht direct door de vlam verhit zijn. Deze evenwichtgehalten, 4 en 6 volumprocenten, komen echter heelemaal niet overeen met de theoretische waarden. Berekenen we ze op dezelfde manier, als die van het tabelletje op pag. 287, dan vinden we resp. 2.5 pCt. en 8.5 pCt. Dit alleen reeds is voldoende om aan de bedoelde uitspraak niet veel gewicht te hechten. Wij kunnen er nog op wijzen, dat ook de uitstroomingstemperatuur niet 600° is; maar varieert van 600° tot 725°. Verder is het toch niet goed denkbaar, dat het  $\frac{4}{5}$  niet door de ovenwanden enz. (dus indirect door de vlam) vrij hoog wordt verhit en, wanneer dit aangenomen wordt, dan is het besluit, dat alleen het  $\frac{1}{5}$  der lucht verhit is door de vlam, omdat de temperatuur der uitstroomende gassen nu juist  $\frac{1}{5}$  is van die der vlam, wel te weinig gerechtvaardigd, om daarop een dergelijke belangrijke uitspraak te gronden. Door anderen zijn berekeningen gemaakt, die uitgaan van de meening, dat alle lucht de temperatuur der vlam verkreeg in den oven. Er wordt dan berekend de hoeveelheid warmte, die noodig is om de lucht te verhitten, en deze vermeerderd met het aantal calorieën noodig om de endotherme verbinding NO te vormen tot een hoeveelheid, overeenkomend met evenwicht der vlamtemperatuur. Deze eenvoudig uit te voeren berekening geeft, voor een vlamtemperatuur van 3200°, 93,5 Gr. salpeterzuur per K.W.U., en dus zouden BIRKELAND en EIJDE reeds meer dan de theoretische hoeveelheid bereikt hebben (110 Gr. per K.W.U.). Dit zou heel goed mogelijk zijn, daar in de berekening alleen is opgenomen de energie van den boog en niet die der magneten; evenmin is de winst aan warmte in rekening gebracht, die verkregen werd, door de doelmatige voorverwarming der lucht. Echter is ook niet gelet op het verlies aan warmte door uitstraling, terwijl de hoeveelheid warmte, die door het water aan de electroden wordt onttrokken, evenmin bij de berekening is ingevoerd. Deze laatste hoeveelheid bedraagt volgens de ondernemers ongeveer 10

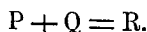
pCt. Deze berekeningen hebben alle nog te weinig waarde om er besluiten uit te trekken. Dat werkelijk de beschreven methode, zooals de ondernemers meenen, theoretisch de best mogelijke opbrengst bereikt heeft, staat nog volstrekt niet vast, integendeel mogen wij, geloof ik, aannemen, dat wij nog slechts in het eerste stadium van ontwikkeling der kunstmatige salpeterindustrie zijn. Het succes dezer eerste geslaagde onderneming geeft uitzicht op vooruitgang. De afnemers der Noorsche salpeter sporen de ondernemers er toe aan, hunne methode te verbeteren om aan de toenemende vraag te kunnen voldoen. De opbrengst zal vermeerderd worden, en nieuwe fabrieken zullen verrijzen. Langzaam, naar mate het natuurlijke chilisalpeter vermindert, zal het kunstmatig bereide salpeter vermeerderen, en als de voorraad der natuur verbruikt is, zullen we dien kunnen ontberen, omdat we geleerd hebben, de energie, die ons van de zon altijd door rijkelijk toestroomt, ook te gebruiken, om in onze behoefte aan kunstmest te voorzien.

---

#### AANHANG.

Afleiding der gebruikte evenwichtsvergelijking  $K = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} C_{O_2}}$

Wanneer twee stoffen, P en Q, bij elkaar gebracht worden, die een derde, R, kunnen opleveren, en we aldus, om het kortweg te noemen, een »chemisch systeem« hebben, dan zal na eenigen tijd R ontstaan zijn. Veronderstel, dat dit gebeurt volgens de scheikundige vergelijking:

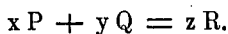


Wij hebben dan het eenvoudigste geval: dat slechts één molecuul van P en van Q te zamen één molecuul R vormen. Om samen R te kunnen vormen is het noodig dat één molec. P één molec. Q ontmoet. Het is duidelijk, dat het aantal ontmoetingen evenredig zal zijn zoowel aan het aantal moleculen P, als aan het aantal molec. R, dat in een bepaald volumen aanwezig is; dus aan het product van die beide hoeveelheden. Noemen we nu het aantal moleculen P, dat in de eenheid van volumen aanwezig is, de concentratie van P. Stellen we die voor door het teeken  $C_P$ , en evenzoo de concentratie van Q door  $C_Q$ , dan krijgen we dus, dat het aantal ontmoetingen van telkens één molec. P met één molec. Q evenredig is aan het product van  $C_P$  en  $C_Q$ .

Het is niet noodzakelijk, dat iedere ontmoeting van één molec. P. met één molec. Q de vereeniging er van tengevolge heeft, maar wel zal, als het aantal ontmoetingen verandert, ook het aantal vereenigingen in dezelfde mate veranderen, omdat toch altijd eenzelfde deel der ontmoetingen tot vereeniging voert, (natuurlijk als de uitwendige omstandigheden dezelfde blijven). De hoeveelheden P en Q, die zich vereenigen in een bepaalden tijd, zullen dus evenredig zijn aan het aantal ontmoetingen, dus ook evenredig aan het product van  $C_P$  en  $C_Q$ . Noemen we nu de hoeveelheid van P en Q, die zich in de eenheid van tijd vereenigen, de reactiesnelheid V, dan wordt die evenredigheid uitgedrukt door:

$$V = k C_P C_Q.$$

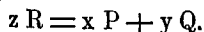
Wij hebben bij deze afleiding het eenvoudigste geval gekozen n.l. dat één molec. P en één molec. Q te zamen één molec. R vormen; niet moeilijk zal het zijn de reactiesnelheid in de concentraties uit te drukken, wanneer de werking verloopt volgens de scheikundige vergelijking:



Dit is het geval, dat x molec. P en y molec. Q zich vereenigen tot z molec. R. 't Is nu allereerst noodig, dat x molec. P elkaar ontmoeten. Volgen wij één der molec. P dan zal het aantal ontmoetingen van die ééne met de andere moleculen P evenredig zijn aan de concentratie  $C_P$ . Het aantal ontmoetingen van twee molec. P, beide met de concentratie  $C_P$ , zal dus evenredig zijn aan  $C_P^2$ ; het aantal malen, dat x molec. P te zamen komen, evenredig zijn aan  $C_P^x$ . Evenzoo zal het aantal ontmoetingen van y molec. Q evenredig zijn aan  $C_Q^y$ , en dus ook het aantal malen, dat x molec. P en y molec. Q tezamen komen, evenredig zijn aan het product van  $C_P^x$  en  $C_Q^y$ . De reactiesnelheid van deze scheikundige werking kan dus voorgesteld worden door:

$$V = k C_P^x C_Q^y.$$

Wanneer we nu het geval nemen, dat het omgekeerde plaats grijpt; dat wil dus hier zeggen dat z molec. R uiteenvallen in x molec. P en y molec. Q, dan kan deze werking voorgesteld worden door de scheikundige vergelijking:





De snelheid, waarmee deze reactie verloopt, is dus evenredig aan  $C_R^Z$  en vindt dus uitdrukking in de formule:

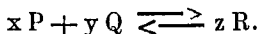
$$V' = k' C_R^Z,$$

Verloopen de beide tegengestelde werkingen onder dezelfde omstandigheden, dus tegelijk, dan hangt het van de waarden van  $V$  en  $V'$  af, wat we zien gebeuren. Is  $V$  grooter dan  $V'$ , dan zal de stof  $R$  vermeerderen; is  $V'$  grooter dan  $V$ , dan zal  $R$  verminderen en wanneer ten slotte  $V' = V$  is, dan beteekent dit, dat de hoeveelheid  $R$ , die zich vormt in de eenheid van tijd, evengroot is als de hoeveelheid, die zich ontleedt. In dit geval is er dus evenwicht ingetreden, en wij krijgen:

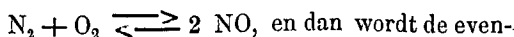
$$k C_P^X C_Q^Y = k' C_R^Z \text{ of}$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{C_R^Z}{C_P^X C_Q^Y} = K$$

Deze formule geeft weër de evenwichtstoestanden volgens de wet van GULDBERG en WAAGE. Dergelijke evenwichtsreacties, die dus bestaan uit twee tegengestelde werkingen, worden voorgesteld door:



Passen we dit toe op onze scheikundige werking, dan wordt de vergelijking:



wichtsformule:

$$\frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} C_{O_2}} = K.$$

Rotterdam, April 1906.