

207.

**NEDERLANDS PROEFSTATION VOOR STROVERWERKING
TE GRONINGEN**

RAPPORT NO. 4 WERK MET AUTOCLAAF.

DOOR

Ir.E.L.Ritman.

Groningen 19 Maart 1947

2283602

R/F 47-313

Aan de Koninklijke Nederlandsche Papierfabriek

te

M A A S T R I C H T.

19 Maart 1947.

Mijne Heeren,

Rapport No. 4 werk met 35-1 autoclaaf.

Geheel in aansluiting aan het werk, gerapporteerd in Rapport No. 3 stelden wij Tabel I van het onderhavige rapport No. 4 samen.

Bij deze Tabel behooren weer de titratiekrommen van de geregenereerde afvalloogen.

Behalve echter dit werk werd ook een separaat onderzoek verricht. Dit viel buiten het kader van de kokingsserie; het werd trouwens in ons rapport No. 3 p. 3 reeds in het vooruitzicht gesteld.

Bespreking van Tabel I.

Deze tabel is bijna gelijk van opzet als de tabel I in rapport No. 3. Er is echter één belangrijk verschil en dat is kolom (15). Bij de berekeningen bleek n.l., dat- te beginnen bij koking 19x)- minder Na_2O in de ruwe asch aanwezig was dan overeenkwam met $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$. Vóórdien was er altijd overmaat geweest, welke wij aanwezig dachten te zijn als NaOH .

De conclusie uit het feit, dat er nu niet overmaat Na_2O , doch te weinig Na_2O was, moest m.i. luiden, dat er vrij SiO_2 aanwezig moest zijn, althans méér SiO_2 dan overeenkomt met Na_2SiO_3 .

Dit is de eenvoudigste wijze van voorstellen, waarop wij echter nog nader terugkomen. Het is interessant, dat juist met het optreden van dit verschijnsel de eerste keer samenvalt dat de geregenereerde zwartloog slecht filtreert. Zoals gezegd, op deze kwestie komen we hieronder nader terug.

Daar de geregenereerde loog van koking 18 verloren ging moeten we voor serie IV volstaan met een beschouwing van koking 19 en daar nu nog slechts één koking mogelijk was met de geregenereerde afvalloog dáárvan, vormt koking 20 serie V.

- x) De geregenereerde loog van koking 18 ging door knappen van een kolf helaas verloren.

Deze kokingen werden gecompleteerd met 2 identieke kokingen, uitgevoerd met puur(xx) Na_2SiO_3 , (althans $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ in sequimoleculaire verhouding): W.G. 3/3 en W.G. 6/3. Alle kokingen stonden onder supervisie van den Heer Pahrfeldt.

Regeneratierendement en de verhouding $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \times 100$.

Het regeneratierendement voor koking 19 was: 78.8%. Voor koking 20: 73.8%, voor koking W.G. 3/3: 75.6%. Met inachtnahme van deze rendementen nam het Na_2SiO_3 toe.

bij koking	19:	van	2.55	3.97
"	"	20:	"	3.42
"	"	W.G. 3/3:	19.95	5.92

Hierbij is dus het "vrije" SiO_2 niet meegerekend. Rekent men dit wél mee in de verhouding $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$

$\times 100$, dan vinden we				
bij koking	19:	van	10.9	17.9
"	"	20:	"	11.2
"	"	W.G. 3/3:	"	86.7

Waar in het rapport No. 3 toelaatbaar leek om te veronderstellen, dat na de aanvankelijke SiO_2 - toename een verdere opname van SiO_2 in de geregenereerde loog niet of nauwelijks meer zou plaats vinden, zoo spreken de onderhavige cijfers toch een andere taal. De koking met puur Na_2SiO_3 leert ons, dat in de geregenereerde loog daarvan de verhouding SiO_2

Na_2O tot de helft terugloopt i.p.v. toeneemt. D.w.z. er slaat tijdens de koking SiO_2 neer, hetzij op de vezel, hetzij in de zwartloog.

Wij kunnen echter geen antwoord geven op de vraag: waarom bij kokingen 19 en 20 de verhouding SiO_2

$\text{Na}_2\text{O} \times 100$ zoo veel méér toeneemt dan b.v. bij serie III. (Zie sub. "Bespreking Tabel IV" in Rapport No.3).

Filtreerbaarheid en samenstelling van ruwe asch.

De slechte filtreerbaarheid van de ruwe asch van koking 19 en van de koking W.G. 3/3 vormen een waarschuwing, dat in de soda-koking meer is "than meets the eye". Dit werd ook reeds gesuggered door de oogenschijnlijk slechts geringe toename van het quotient SiO_2

$\text{Na}_2\text{O} \times 100$ in serie III t.o.v. serie II.

Wat nu die slechte filtreerbaarheid betreft: deze heeft heelemaal niet samen te hangen met dit quotient, doch zou b.v. aan een uitzonderlijk hoog ijzergehalte toegeschreven kunnen worden.

x*) Evenals bij de koking met geregenereerde loog werd 10% van totaal Na_2O in de vorm van NaOH extra toegevoegd.

XX) In rapport No. 3 sub: "bespreking van Tabel II" werd abusievelijk van SiO_2 gesproken. Ik verzoek U beleefd desbetreffende veranderingen in rapport no. 3 in de : " Bespreking van Tabel II" te willen aanbrengen door overal waar ter plaatse: " SiO_2 staat, dit te veranderen in Na_2SiO_3 . In wezen verandert hierdoor overigens niets.

Goed en slecht filtreerende ruwe asch bleken echter om strijd een vrij hoog ijzergehalte (in oplosbare vorm) te bezitten. Nu was het ons reeds opgevallen, dat men bij mengen van commerciële waterglasoplossing en soda oplossing een praecipitaat krijgt. Commerciële waterglasoplossing bevat veel meer SiO_2 t.o.v. Na_2O dan overeenkomt met Na_2SiO_3 . Voegt men nu eerst zooveel NaOH aan de waterglasoplossing toe, dat de verhouding $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ overeenkomt met Na_2SiO_3 , dan laat zich de waterglas wel mengen met soda zonder dat een praecipitaat ontstaat. In dit geval is het niet waarschijnlijk, dat zich inderdaad een verbinding Na_2SiO_3 vormt, doch is het waarschijnlijk het gehalte aan NaOH dat de SiO_2 in oplossing houdt tegen de uitvlokkende werking van Na_2CO_3 in. Dat Na_2CO_3 colloïdaal opgeloste SiO_3 vermag uit te vlokken is bekend (zie Mellor's modern inorganic chemistry Longmans Green Co/London - New York - Toronto/1939 p. 684). Het lag dus voor de hand om de kool verkregen door verkolen van de zwartloog van een SiO_2 rijke koking (W.G. 6/3), met stijgende heftigheid te gloeien en dan de filtreerbaarheid en het NaOH -gehalte te meten. Aldus werd gedaan, waarbij wij verder gingen en behalve NaOH ook Na_2O , SiO_2 en CO_2 bepaalden.

De methodiek was de volgende:

Een aantal V₂A stalen kroesjes werden gevuld met steeds eenzelfde gewicht aan verkoolde zwartloog van W.G. 6/3 (8 gram). 2 butegasbranders werden op het reduceerventiel van een butagasbombe aangesloten en op constante forsche vlamhoogte ingesteld.

Nu werden telkens 2 kroesjes (op iedere brander 1) gedurende een zekere tijd gegloeid en wel 1, 2, 4, 8, 16, 64 en 128 minuten.

Aldus werden duplo's verkregen (ieder uitgaande van 8 gram). Deze werden in ieder apart gedurende 45 minuten onder terugvloeikoeler gekookt met 40 g. gedestilleerd water en afgekoeld. Vervolgens werd de suspensie op 70° C. gebracht en in een droggvouwfilter geschonken, dat zich in een trechter boven een maatglas bevond.

Genoteerd werden de tijden waarin 10, 15, 20 en 25 cm³ filtraat doorliepen.

De tijdsduur, noodig om 25 cm³ filtraat te verkrijgen werd als criterium voor de filtreerbaarheid aanvaard.

Deze filtratiecurves gaan hiernevens.

De filtraten werden onderzocht a.v.

Totaal Na_2O als gebruikelijk

" SiO_2 " "

CO_2 in koolzuurbepalingsapparaatje met zoutzuur

NaOH door rechtstreeksche titratie op phenolphthaleïne

als indicator na koken met BaCl_2 .

De resultaten waren de volgende.

In Tabel II voegen wij de gegevens samen.

Wij berekenen nu:

NaOH (als Na_2O) in % van totaal Na_2O en

NaOH (als Na_2O) in % van SiO_2 .

Voor al deze laatste cijfers zijn bijzonder sprekend en wijzen erop, dat bij sterke stijging van het quotient

$\frac{\text{NaOH (als } \text{Na}_2\text{O})}{\text{SiO}_2}$

$\times 100$ de filtreerbaarheid beter wordt.

Dit is geheel in overeenstemming met het feit, dat bij aanwezigheid van voldoende NaOH: geen SiO_2 uitvlokt.

De conclusie uit dit werk zou dan ook moeten luiden, dat slechts dan een feilloos bedrijf van het filterstation der geregenereerde loog wordt verkregen, wanneer voldoende NaOH aanwezig is.

Dit kan klaarblijkelijk-zonder caustiseeren-slechts bereikt worden, wanneer hard genoeg wordt verhit.

Onze proefjes leeren n.l., dat het NaOH-gehalte bij langdurig gloeien kan verdubbelen.

Een opmerkelijke bijkomstigheid is, dat sommige filtraten in aanzienlijke mate H_2S ontwikkelden tijdens de CO_2 -bepaling.

Deze zwavel kan slechts van sulfaat afkomstig zijn, dat zich in het stroo-resp. de zwartloog-bevindt als aschbestanddeel.

Waaraan die stijgende verhouding $\frac{\text{NaOH/als } \text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$

bij langer verhitten te danken is, is ons niet geheel duidelijk. Vermoed kan slechts worden, dat een deel van de Na_2CO_3 ontleedt zonder dat zich het vrijkomende Na_2O verbindt met het aanwezige SiO_2 . Hier zal de temperatuur stellig een beduidende rol spelen.

Voortzetting van het werk.

Wij hebben de geregenereerde afvalloog van No. 20 aangevuld met synthetische loog van nauwkeurig dezelfde samenstelling. Hiermede werd koking 21 verricht. De zwartloog werd door verzamelen en indampen van méér waschwaters in hooger percentage teruggewonnen dan vóórdien het geval was. Deze loog werd geregenereerd, waarbij de uitgloeijing van de kool langer en heftiger werd verricht dan tevoren. Deze ruwe asch wordt nu geëxtraheerd en dit extract wordt zoo volledig mogelijk gewonnen. Het Na_2O gehalte wordt terstond bepaald en dan wordt het extract verdund tot een Na_2O concentratie van 5.38% is verkregen. Alsdan wordt het gewicht bepaald en wordt met NaOH-oplossing bevattende 5.38% Na_2O aangevuld tot 5 Kg., het standaardgewicht, waarin de regeneratie kookloog altijd wordt toegevoegd. Daarbij komt dan nog 126 kg. (33%-ige NaOH; dit is eveneens standaarduitvoering. Hiermede wordt bereikt, dat om de dag gekookt kan worden met geregenereerde zwartloog van een vorige koking. Aldus is iedere koking a.h.w. een "serie". Een nadeel is, dat het regeneratierendement niet constant = 90% kan worden gehouden, doch dat dit zal schommelen. Wij hebben de techniek nu echter voldoende onder de knie, dat wij mogen verwachten, dat deze schommelingen niet te groot zullen zijn.

Op de tusschenliggende dagen, zullen kokingen verricht worden, waarbij wij uitgaan van kokingen met

$$\frac{\text{Na}_2\text{SiO}_3}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{1} + 10\% \text{ van totaal Na}_2\text{O als Na}_2\text{O in de vorm van}$$

NaOH. Ook uitgaande van dit punt zullen regeneratiekokingen- als hiervoor beschreven- worden verricht.

No. 21 is verricht met een verhouding SiO_2

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = \frac{1.57}{7.53} \quad 20.9\%.$$

De $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ koking is verricht met een verhouding SiO_2

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = \frac{60}{2 \times 62 \times 1.1} \quad 44\%.$$

Dit laatste komt ongeveer overeen met de verhouding SiO_2

kregen in de geregenereerde zwartloog van de Na_2SiO_3 -koking (W.G. 3/3). Na_2O , ver-

Wij verwachten nu, dat de samenstelling der van deze beide kokingen afgeleide geregenereerde zwartlogen der opvolgende kokingen zich naar elkaar toe zullen ontwikkelen. Dit werk is nu in vollen gang en- wanneer geen tegenslagen voorvallen, zullen wij binnenkort het eindpunt in de vorm van een evenwichtsamenstelling van de geregenereerde zwartloog hebben bereikt.

Algemeene opmerkingen.

Na koking 20 werd niet gekookt in de afgelopen periode. Koking 20 vond plaats op 7 maart. Nadien werkten van 10 t/m 14 Maart 3 analysten aan dit onderzoek. Op 17 Maart werd koking 21 verricht.

Een begin is gemaakt met de analyse van de celstofmonsters: Serie I, Serie II, Serie III, Serie IV en koking 20 (= Serie V). Voorts werden de celstoffen der kokingen W.G. 3/3 en W.G. 6/3 samengevoegd tot een monster "waterglascelstof".

Ook de stroomonsters zullen tot een mengmonster worden samengevoegd en geanalyseerd worden. Een uitvoerige aschanalyse zal daaraan worden toegevoegd.

Hoogachtend,

Ir. E. L. R i t m e n.

P/S. Ingesloten doe ik U afschrift toekomen van een schrijven van Dorr Oliver, waarvan ik U de beantwoording gaarne overlaat. Ik meende verstandig te doen deze beantwoording uit te stellen totdat het onderhavige rapport gereed was. Ik antwoord deze Heeren dus niet. De thermometer is terecht. Uw laatste desbetreffende schrijven P/Th van 14-3-'47 geadresseerd aan de

De Stroocartonfabriek "de Halm" te Hoogezand werd door de post rechtstreeks aan ons toegezonden. De thermometer was tot slot bij den Directeur van "de Halm" terechtgekomen, waardoor deze waarschijnlijk buiten de magazijn-administratie van deze fabriek is gebleven.

TABEL I.

BEHOORENDE BIJ RAPPORT No. 4 AAN K.N.P. GEGEVENS DER KOKINGEN EN GEREGENE
ALLES OMGEREKEND OP ABS. DR. STROO (%). STROO GEDACHT MET

(1)	(2)	(3a)	(3b)	(4)	(5a)	(5b)	(6)	(7)	(8)	(9)
Proef No.	Aan- we- zig water xx)	Toegevoegde Chemicaliën Totaal Na_2O als NaOH	(3b) Hiervan Na_2SiO_3	Pulp- zwart- loog	Afblaas- tijds	condensaat na	toegae- voegd	totaal gewon- nen	toena- me (7) - (6)	ruwe asch
18	730	14.60	2.51	630	226	117	847	973	126	Loog
19	730	14.87	2.55	585	195	101	847	881.0	34.0	23.70
20	730	15.06	3.42	580	272	63	848	915	67	17.90
W.G. 3/3730		14.59	19.95	642	156	85.5	847	883.5	36.5	22.60
W.G. 6/3730		idem		619	214	54.5	847	887.5	40.5	---

x) Kolom 12 vervalt zie Tabel I Rapport 3.

xx) Zie voetnoot xx) Tabel I Rapport 3. N.B.

! Bij deze zwartloogen bleek meer SiO_2 aanwezig dan als Na_2SiO_3 verantwoord

*) Verlies gehad wegens slecht filtereren! kon worden.

TABEL II. ONDERZOEK NAAR DE INVLOED DER TIJDSDUUR VAN GLOEIEN OP DE FILTREER-
BAARHEID VAN DE RUWE ASCH EN DE SAMENSTELLING VAN HET DAARUIT BE-
REIDE FILTRAAT.

Behoort bij Rapport No. 4.

Tijdsduur van gloeien (min.)	1	2	4	8	16	64	128
filtrerebaarheid ($\text{cm}^3/25''$)	100	90	95	105	95	75	78
Na_2O (% van filtraat)	5.66	5.61	5.55	5.67	---	5.83	5.86
CO_2 (" ")	3.20	3.05	2.88	2.83	---	2.28	2.83
SiO_2 (" ")	2.43	2.38	2.24	2.11	---	2.30	2.15
NaOH x) (" ")	0.89	0.78	1.14	1.43	---	1.86	1.78
Na_2CO_3 x) (" ")	4.51	4.30	3.95	3.99	---	3.21	3.99
NaOHx) (% van Na_2O)	15.7	13.9	20.5	25.3	---	31.9	30.4
NaOHx) (" SiO_2)	36.6	32.8	50.8	67.8	---	80.8	82.7

N.B! Bij 64 en 128 koken trad blauwkleuring op bij aanzuren in het CO_2 bepa-
lingsapparaat alsmede vrij sterke H_2S ontwikkeling.

x) uitgedrukt als Na_2O .

REERDE ZWARTLOOGEN 18 tLm 20.
ARBITRAIR VOCHTGEHALTE = 14.3%.

(10)	(11)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)
onop- losb. residu	opge- lostx)	Na_2CO_3	Na_2SiO_3	SiO_2	bere- kende asch	stoom- verbruik

van koking 18 verloren gegaan	704
-------------------------------	-----

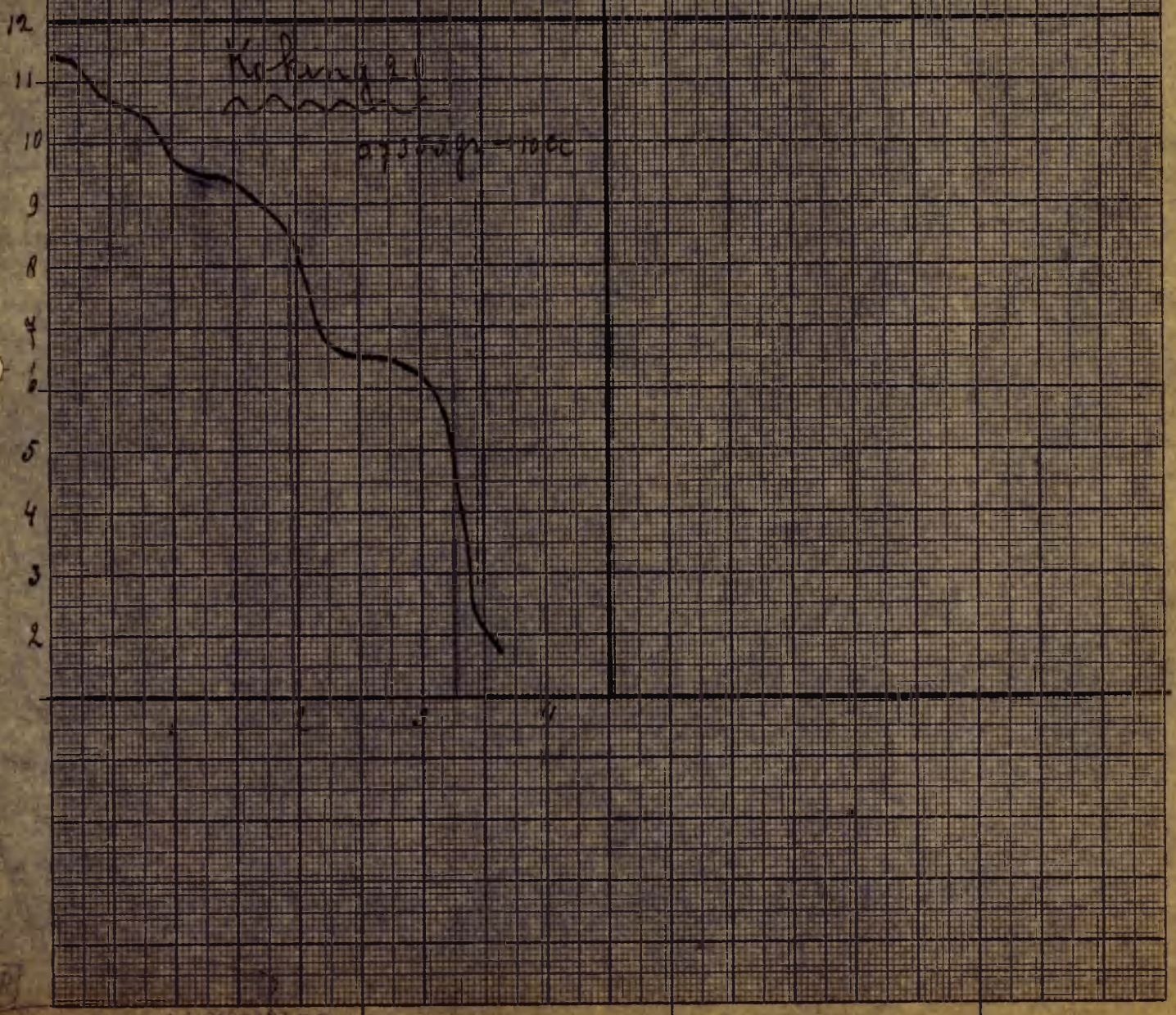
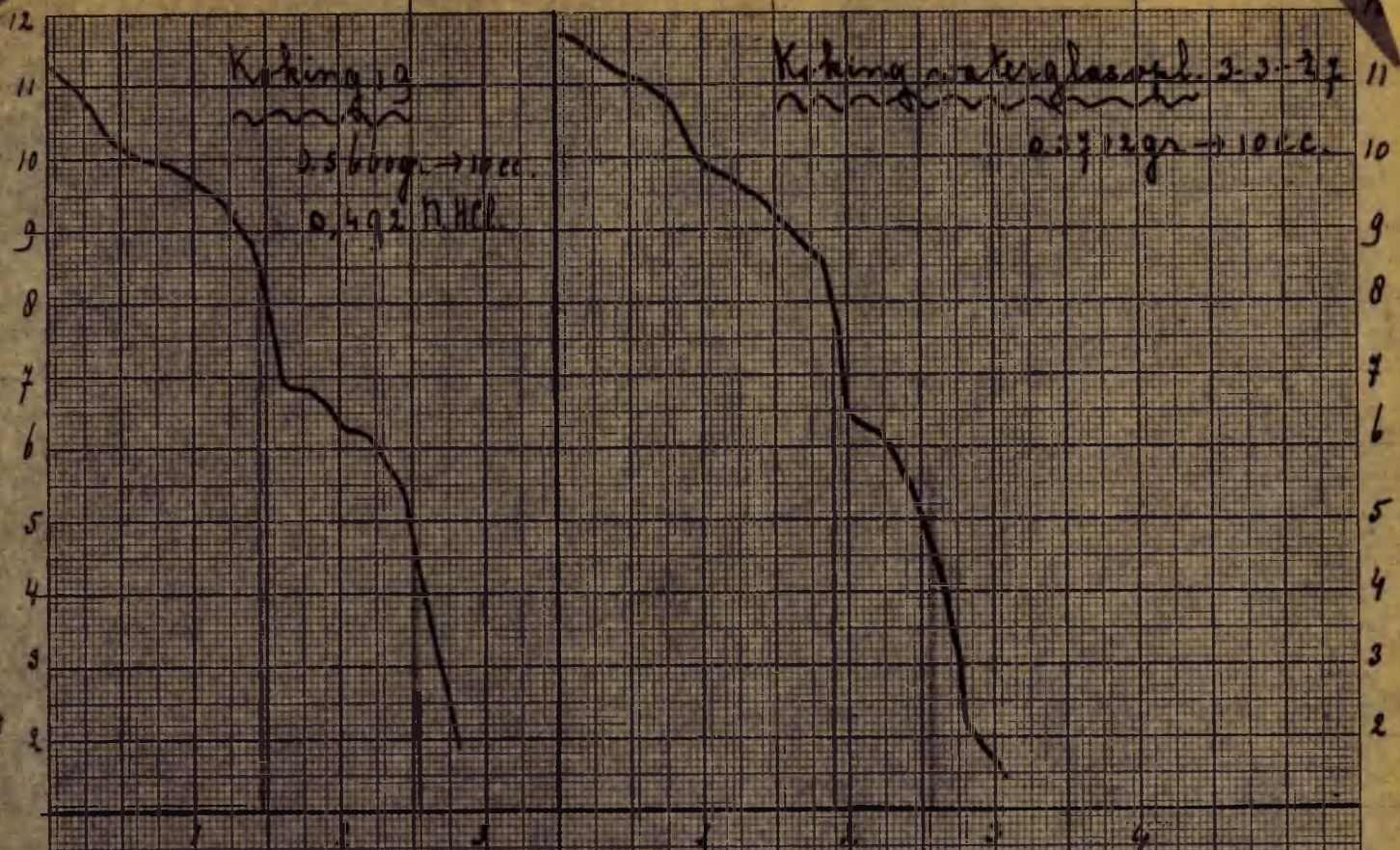
3.62	<u>20.08</u>	12.80	3.13	0.09	<u>16.02+)</u>	780
------	--------------	-------	------	------	----------------	-----

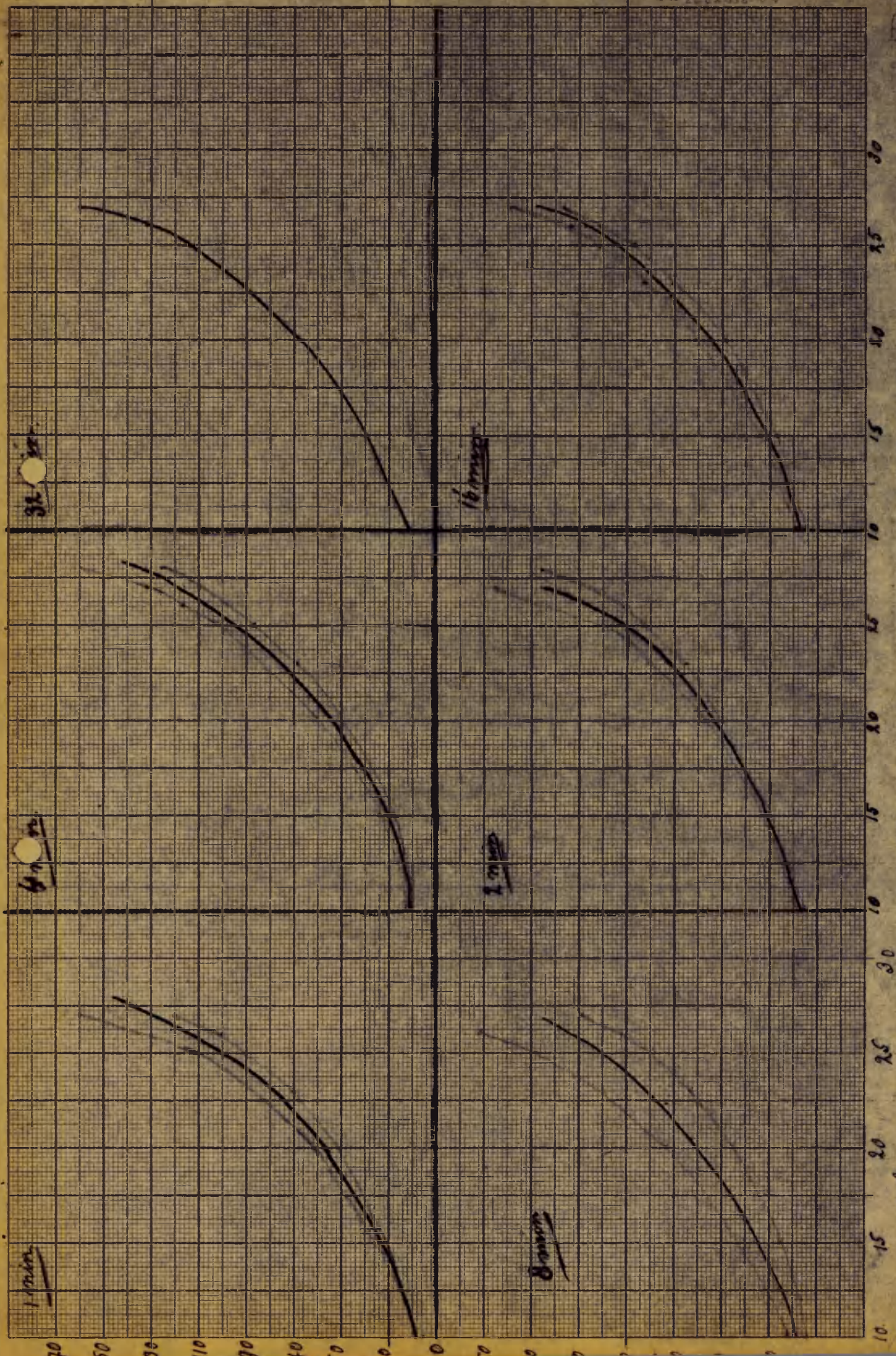
2.84	<u>15.06</u>	11.12	3.51	0.18	<u>14.81</u>	626
------	--------------	-------	------	------	--------------	-----

2.26	<u>20.34</u>	10.70	4.48	1.44	<u>16.62+)</u>	805
------	--------------	-------	------	------	----------------	-----

---	---	---	---	---	---	595
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Loog van koking w.g. 6/3 gebruikt voor studiedoeleinden.





Filicoides curvatus; abscissa = cm³, ordinata = min. developed.

Sichuensis (purity)

cm³

