

NOORDELIJK TECHNISCH INSTITUUT T.N.O.
AFDELING STROVERWERKING

RAPPORT

- ONDERWERP : Onderzoek op laboratoriumschaal, naar de neutralisatie van alkalisch kalkstropapier van de Coöperatieve Strocarterfabriek "De Halm" G.A. te Hoogkerk.
- GESTELD DOOR : Drs. B.P. Knol
1964 3 1
- DATUM : Maart 1964
- OPDRACHTGEVER : Coöperatieve Strocarterfabriek
"De Halm" G.A.,
Halmstraat 3,
HOOGKERK
- AFSCHRIJFT AAN : Coöperatieve Strocarterfabriek
"De Halm" G.A. (3x)
Ir. G.H. van Dorth (1x)
J.F.M. Rohde (1x)
- BIJLAGEN : 2 tabellen

Dit is no. 9 van 10 exemplaren

2286766

INHOUDSOPGAVE

SAMENVATTING

I. PROBLEEMSTELLING

II. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

III. BESPREKING VAN DE RESULTATEN

- A. De benodigde hoeveelheid zuur per ton eindprodukt (van pH = 7) met 90% droge stof
- B. De maximale kosten aan zuur voor neutralisatie tot pH = 7 van de dikstofsuspensie, berekend op een ton eindprodukt met 90% droge stof
- C. De hoeveelheid alkalische stoffen (zeer waarschijnlijk in hoofdzaak kalk) per ton eindprodukt met 90% droge stof
- D. De te verwachten invloed van de drie genoemde neutralisatie-zuren op het rendement (azijnzuur, zoutzuur, zwavelzuur)
- E. Bespreking van het zuurverbruik bij geleidelijke neutralisatie van de vezelsuspensie

SAMENVATTING

De directie van de Coöperatieve Strocartonfabriek "De Halm" G.A. te Hoogkerk wilde graag geïnformeerd worden, wat enkele konsekwenties zouden zijn van neutralisatie van het alkalische kalkstropapier, dat door hen wordt gefabriceerd.

Daartoe werden op ons laboratorium enkele neutralisatieproeven met hun grondstoffen en eindprodukt uitgevoerd; daaraan zijn een aantal globale berekeningen vastgeknoopt.

In dit rapport wordt een benaderd antwoord gegeven op de volgende vragen:

- a. Hoeveel alkalische bestanddelen bevat het kalkstropapier?
- b. Waar kan de neutralisatie het beste plaatsvinden?
- c. Hoeveel zuur is daarvoor nodig en wat zijn de kosten van de benodigde hoeveelheid zuur?
- d. Wat is de invloed van deze neutralisatie op het rendement?

De antwoorden luiden:

- ad. a. Het kalkstropapier bevat 5 - 6% alkalische bestanddelen.
- ad. b. De neutralisatie kan het best in de baanput plaatsvinden.
- ad. c. Per ton stropapier (met 90% droge stof) zijn voor neutralisatie ongeveer 1500 aequivalenten zuur nodig; dit betekent:
- | | |
|----------------------|--------------------------------|
| 110 kg 80% azijnzuur | à f. 80,- per 100 kg = f. 90,- |
| 180 kg 30% zoutzuur | à f. 12,- per 100 kg = f. 22,- |
| 75 kg 96% zwavelzuur | à f. 16,- per 100 kg = f. 12,- |
- Zwavelzuur is dus het goedkoopste neutralisatiemiddel.
- ad. d. Het rendement zal, door neutralisatie met azijnzuur en zoutzuur, ten gevolge van de vorming van oplosbare calciumzouten, afnemen. Maximaal ongeveer 5%.
- Bij neutralisatie met zwavelzuur kan er een rendementshoging optreden, ten gevolge van de omzetting van Ca(OH)_2 (kalk) in CaSO_4 (gips). Deze kan ca. 5% bedragen ten opzichte van het niet geneutraliseerde kalkstropapier.

Dit betekent, dat de zwavelzuurkosten door deze rendementshoging worden goedge maakt.

Maar wat te zeggen over de kwaliteit van het met zwavelzuur geneutraliseerde kalkstropapier?

En zal het zeef "dichtgroeien" door de vorming van CaSO_4 ?

I. PROBLEEMSTELLING

Tijdens een bezoek van de Heren Geertsema en Hoiting van de Coöperatieve Strocartonfabriek "De Halm" G.A. aan het Noordelijk Technisch Instituut T.N.O. Afdeling Stroverwerking, kwam onder anderen ter tafel, dat één van hun klanten stropapier wenste te ontvangen met een pH van 6 - 7. Dit in verband met de op het stropapier aan te brengen lijm (plakmiddel). De pH van kalkstropapier is echter 9 - 10.

Door toevoegen van zuur aan bijvoorbeeld de dikstofsuspensie of aan het karton na de 2de of 3de pers, is uiteraard een pH verlagings te bereiken.

Onzerzijds werd gesteld, dat een organisch zuur (bijvoorbeeld azijnzuur of melkzuur) het meest geschikt was om sterke pH-schommelingen te voorkomen.

Hierbij dient ook nog opgemerkt te worden, dat de calciumverbindingen van deze zuren in water goed oplosbaar zijn.

Uiteraard is deze zuurtoevoeging alleen dan verantwoord, indien de kosten van de kalkneutralisatie per ton eindprodukt niet te hoog zijn.

Het zou evenwel best mogelijk kunnen zijn, dat deze organische zuren niet voor de neutralisatie in aanmerking zouden kunnen komen, omdat ze te duur zijn voor deze toepassing en/of de opbrengst ontoelaatbaar lager zou worden door het uitwassen van de gevormde kalkzouten. Daarom dienden zoutzuur en zwavelzuur ook in de beschouwing te worden opgenomen.

Uiteraard is de kans op een (tijdelijk) te zure vezelsuspensie bij toepassing van zoutzuur of zwavelzuur als neutralisatiemiddel niet groot, omdat in de vezelsuspensie opgeloste acetaten (zouten van azijnzuur) voorkomen, afkomstig uit het ontsloten stro, en deze acetaten hebben bij de neutralisatie met zuur een bufferende werking, waardoor de zuurgraad van de suspensie tijdens de zuurtoevoeging niet sprongsgewijs kan toenemen.

Om spekulatie, ten aanzien van de kosten, te vermijden werd besloten, dat wij enkele monsters van "De Halm" op laboratoriumschaal zouden neutraliseren tot pH = 7. Deze monsters waren:

1. schoon water
2. retour water
3. dikstof
4. stropapier na de 2de pers
5. stropapier na de 3de pers

Aan de hand van de resultaten zouden wij dan een globale berekening opzetten voor de te gebruiken hoeveelheden zuur en de te verwachten kosten per ton eindprodukt.

II. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

A. Allereerst werden de richtprijzen opgevraagd van technisch azijnzuur, zoutzuur en zwavelzuur bij afname van minstens 1 ton. Deze waren:

technisch azijnzuur 80% ca. f. 80,- per 100 kg

technisch zoutzuur 30% ca. f. 12,- per 100 kg

technisch zwavelzuur 96% ca. f. 16,- per 100 kg

B. De vijf bij de probleemstelling genoemde monsters, werden met ca. 0,1 n zoutzuur getitreerd tot pH = 7.

Hierbij bleek, dat de dikstof en het stropapier na de 2de respectievelijk 3de pers niet direkt tot pH = 7 konden worden getitreerd, omdat zodra deze zuurgraad was bereikt deze even later weer afnam (pH nam toe). Dit betekent, dat er in de vezels nog alkalische stoffen aanwezig zijn, die daaruit naar buiten diffunderen.

Daarom werd besloten voor deze drie gevallen de totale in de vezels aanwezige hoeveelheid alkalische bestanddelen vast te stellen, door aan een deel van het materiaal een overmaat zoutzuur toe te voegen, het geheel enkele minuten te koken, om daarna de overmaat zuur terug te titreren.

Van de dikstofsuspensie werd ook nog getracht een indruk te krijgen hoe de afgifte van de alkalische stoffen uit de vezelsuspensie verliep.

Daartoe werd een bepaalde hoeveelheid (verdunde) vezelsuspensie tot pH = 7 geneutraliseerd; na 5 minuten werd de pH van de suspensie opnieuw bepaald, dan weer geneutraliseerd tot pH = 7, opnieuw 5 minuten gewacht enz.; dit gebeurde 40 minuten lang.

De resultaten van deze bepalingen zijn in de tabellen 1 en 2 opgenomen.

III. BESPREKING VAN DE RESULTATEN

Uit deze resultaten zijn verschillende interessante gegevens af te leiden.

A. De benodigde hoeveelheid zuur per ton eindprodukt (van pH = 7) met 90% droge stof.

1. Voor de dikstofsuspensie bedraagt deze hoeveelheid bij een aangenomen zeefverlies van 30%:

$$59 \times \frac{90}{3,9} \times \frac{100}{100 - 30} = 1940 \text{ gaeq/ton}$$

2. Voor de stof na de 2de en 3de pers bedraagt deze hoeveelheid gemiddeld genomen:

$$665 \times \frac{90}{40} = 1500 \text{ gaeq/ton}$$

Dit betekent dus, dat neutralisatie van de dikstofsuspensie tot pH = 7, per ton eindprodukt meer zuur vraagt, dan indien deze neutralisatie na de 2de en 3de pers zou gebeuren. Dit ligt ook wel voor de hand, omdat in de suspensie een grote hoeveelheid alkalisch water mee moet worden geneutraliseerd. Kwantitatief zijn de verschillen echter niet zo heel groot.

Als de neutralisatie voortdurend in de dikstofput plaats vindt, zal de toe te voegen hoeveelheid zuur wel dichterbij de laagste waarde komen, doordat in deze put voor verdunning ook geneutraliseerd water zal worden gebruikt.

Aangezien de neutralisatie in de dikstofsuspensie veel vlotter zal verlopen dan in nat stropapier, zouden wij er de voorkeur aan geven, het zuur in de dikstoftank toe te voegen.

B. De maximale kosten aan zuur voor neutralisatie tot pH = 7 van de dikstofsuspensie, berekend op een ton eindprodukt met 90% droge stof.

Uit III. A. volgt, dat er maximaal ongeveer 1500 gram-aequivalenten zuur nodig zijn voor het verkrijgen van 1 ton neutraal reagerend karton met een droge stof gehalte van 90%.

1. Azijnzuur als neutralisatiemiddel.

$$1500 \text{ gaeq azijnzuur} = \frac{1500 \times 60}{1000} \text{ kg} = 90 \text{ kg azijnzuur } 100\%$$

100 kg technisch azijnzuur 80% kost ca. f. 80,- (zie II. A.).
De kosten voor neutralisatie bedragen in dit geval dus

$$\frac{100}{80} \times 90 \times \frac{80}{100} = \text{f. } 90,- \text{ per ton eindprodukt.}$$

2. Zoutzuur als neutralisatiemiddel.

$$1500 \text{ gaeq zoutzuur} = \frac{1500 \times 36,5}{1000} \text{ kg} = 55 \text{ kg zoutzuur } 100\%$$

100 kg technisch zoutzuur 30% kost f. 12,- (zie II. A.).
De kosten voor neutralisatie bedragen in dit geval dus

$$\frac{100}{30} \times 55 \times \frac{12}{100} = \text{f. } 22,- \text{ per ton eindprodukt.}$$

3. Zwavelzuur als neutralisatiemiddel.

$$1500 \text{ gaeq zwavelzuur} = \frac{1500 \times 49}{1000} \text{ kg} = 75 \text{ kg zwavelzuur } 100\%$$

100 kg technisch zwavelzuur 96% kost ca. f. 16,- (zie II. A.).
De kosten voor neutralisatie bedragen in dit geval dus

$$\frac{100}{96} \times 75 \times \frac{16}{100} = \text{f. } 12,- \text{ per ton eindprodukt.}$$

Zwavelzuur is dus het goedkoopste neutralisatiemiddel.

C. De hoeveelheid alkalische stoffen (zeer waarschijnlijk in hoofdzaak kalk) per ton eindprodukt met 90% droge stof.

Uit het feit, dat per ton eindprodukt 1500 gaeq zuur nodig zijn om stropapier met een pH = 7 te krijgen, valt af te leiden dat er een even grote hoeveelheid alkali in een ton niet met zuur behandeld stropapier aanwezig moet zijn.

Aangenomen, dat dit kalk (calcium hydroxyde; in chemische formule Ca(OH)_2) is, dan betekent dit, dat er in een dergelijk onbehandeld produkt: $1500 \times 37 \text{ g} = 1,5 \times 37 \text{ kg} =$ ongeveer 55 kg vrije kalk aanwezig zou moeten zijn. Dat is 5,5% van het gewicht van het produkt.

Nu wordt bij de ontsluiting ca. 7 - 9% CaO op droog stro toegevoegd. Bij een rendement van ca. 80% komt dit op eindprodukt (stropapier) neer op een CaO-gift van 1,25 x zoveel. Berekend als Ca(OH)_2 wordt de kalkgift op eindprodukt:

$$\frac{74}{57} \times 1,25 \times (7 - 9\%) \text{ is ongeveer } 11,5 - 14,5\%.$$

En hiervan is blijkbaar 5,5% in het eindprodukt terug te vinden. Het is duidelijk, dat er na de ontsluiting van het stro met kalk en vóór het eindprodukt verkregen is, tijdens de verschillende bewerkingen nog de nodige kalkverliezen zullen optreden.

Al met al betekent dit, dat het ontsluitingsrendement van de toegevoegde kalk, klein is.

D. De te verwachten invloed van de drie genoemde neutralisatie-zuren op het totaalrendement.

Zou azijnzuur of zoutzuur als neutralisatiemiddel worden toegepast, dan ontstaat er na de reactie met kalk calciumacetaat, resp. calciumchloride. Beide verbindingen zijn zeer goed in water oplosbaar. Dit betekent dus, dat indien één van beide zuren zouden worden gebruikt om neutraal reagerend kalkstropapier te maken, de opbrengst hiervan naar alle waarschijnlijkheid enkele procenten lager zal zijn, dan van het niet geneutraliseerde kalkstropapier. In het ongunstigste geval zou dit dus ca. 5,5% bedragen (zie III. C.).

Bij toepassing van zwavelzuur voor de bereiding van "neutraal" stropapier, ligt de situatie wezenlijk anders. Immers nu wordt calciumsulfaat (CaSO_4) gevormd, dat slecht in water oplost.

Het lijkt ons redelijk te veronderstellen, dat een groot deel van het gevormde calciumsulfaat in de vezelsuspensie kan achterblijven, waardoor het gewichtsrendement van het neutrale stropapier zelfs zou kunnen toenemen ten opzichte van het niet geneutraliseerde kalkstropapier.

Wij wagen ons aan de volgende berekening.

Chemisch gesproken geldt: 1000 gaeq zwavelzuur vormen met 1500 gaeq kalk 1500 gaeq calciumsulfaat.

In "weeg"-taal uitgedrukt wordt dat: 75 kg zwavelzuur vormen met 55 kg kalk 100 kg calciumsulfaat (en 30 kg water).

Indien dit in het eindprodukt terecht komt, dan is de rendementswinst ten opzichte van het niet geneutraliseerde kalkstropapier ongeveer 4,5%. Immers volgens III. C. bevat kalkstropapier ca. 5,5% kalk, terwijl het met zwavelzuur geneutraliseerde kalkstropapier ca. 10% calciumsulfaat zou bevatten.

Konsekwent doorgeredeneerd betekent dit, dat per ton ongeveer 45 kg calciumsulfaat extra als stropapier verkocht zou kunnen worden, dat is in geld uitgedrukt ongeveer f. 10,- tot f. 15,-.

En dit zou betekenen dat de kosten van het zwavelzuur op deze wijze grotendeels terug zouden komen.

Opmerking: Maar wat te zeggen over de kwaliteit van het neutrale "gips"papier, de ontwatering van de stof en de kans op het dichtgroeien van het zeef?

E. Berekening van het zuurverbruik bij geleidelijk neutralisatie van de vezelsuspensie.

Tot nu toe zijn de berekeningen uitgevoerd aan de hand van de hoeveelheid zuur, die nodig is voor een totale neutralisatie van de in de vezelsuspensie aanwezige alkalische stoffen.

Met behulp van tabel 2 kan nog een oriënterende berekening worden opgezet over het zuurverbruik als aan de vezelsuspensie in de baanput (stofconcentratie ca. 0,5%), die uit de dikstof verkregen is door verdunning met water van pH = 7, geleidelijk zuur wordt toegevoegd.

Aannemende, dat de neutralisatie ongeveer verloopt zoals in tabel 2 wordt aangegeven, dan blijkt, dat na een half uur 3,4 mg_{aeq} zuur per liter 0,5%-ige vezelsuspensie is verbruikt om tot een pH = 7,7 te komen.

De hoeveelheid zuur, die na een half uur is verbruikt, omgerekend op één ton eindprodukt (90% droge stof) is bij een zeefverlies van 30%

$$3,4 \times \frac{90}{0,5} \times \frac{100}{100 - 30} = 880 \text{ mg}_{aeq}$$

Dit zou er dus op wijzen, dat (zie III. A.) ruim 40% van alle in de 0,5%-ige vezelsuspensie aanwezige alkalische stoffen op de in tabel 2 beschreven wijze in ca. 30 minuten bij kamertemperatuur worden geneutraliseerd.

Als uit een dergelijke suspensie vrijwel neutraal stropapier zou worden verkregen, dan blijft de vraag of, en zo ja hoe snel, de pH van dat stropapier (met ca. 90% droge stof) zal oplopen bij lagering.

tabel 1

De totale hoeveelheid zuur nodig om in de onderzochte monsters de aanwezige alkalische stoffen te neutraliseren tot pH = 7 (uitgedrukt in gram equivalenten/m³ resp. gram equivalenten/ton).

monster	droge stof gehalte in %	gaeq/m ³	gaeq/ton
1. schoon water	0	0	-
2. retour water		2,5	-
3. dikstof	3,9	59	-
4. stropapier na 2de pers	38	-	665
5. stropapier na 3de pers	41	-	665

N.B.: Het opnemen van de getalwaarden in deze tabel in (chemische) equivalenten vergemakkelijkt bij de radere beschouwingen de dan nodige berekeningen.

Het verloop van de afgifte van alkalische bestanddelen bij kamertemperatuur uit een 0,5%-ige vezelsuspensie[⊗]) met de tijd.

(uitgedrukt in mgæeq/l)

tijdstip (min.)	pH na telkens 5 min. staan	nodig voor titratie tot pH = 7
0	9,6 (begin pH)	1,4
5	8,8	+0,4
10	8,7	+0,4
15	8,5	+0,4
20	8,3	+0,3
25	8,2	+0,3
30	7,7	+0,2
35	7,7	+0,1
40	7,7	
		————— +
		3,5

⊗) Deze 0,5%-ige vezelsuspensie werd verkregen door de dikstof (3,9% droge stof) met gedestilleerd water te verdunnen.