

Karbonstof - wezen

44

**NEDERLANDS PROEFSTATION VOOR STROVERWERKING
TE GRONINGEN**

ENIGE ONDERZOEKINGEN OVER HET WEZEN VAN DEONTSLUITING VAN STRO MET KALK.

door

Dr F. M. Muller.

2285909

GRONINGEN, 6 juli 1956.

ENIGE ONDERZOEKINGEN OVER HET WEZEN VAN DE ONTSLUITING VAN STRO MET KALK.

door F.M. Muller.

I. Inleiding.

Het is een algemeen bekend feit, dat bij ontsluiting van stro tot een kartonstof met kalk andere uitkomsten worden verkregen dan met natronloog; onder overigens gelijke voorwaarden wordt met natronloog een gaarder kooksel verkregen, dat minder lignien bevat en dat karton met betere sterkte-eigenschappen levert dan met kalk het geval is. Het ligt voor de hand om aan te nemen, dat de geringe oplosbaarheid van kalk (calciumhydroxide) in water hiervan de oorzaak is; bij kamertemperatuur lost slechts ongeveer 0.1% in water op, bij hogere temperaturen nog minder, terwijl de oplosbaarheid van natronloog praktisch onbegrenst is.

Toch waren er wel aanwijzingen, dat de zaak niet zo eenvoudig lag en daarom werd besloten een vergelijkend onderzoek te verrichten over de ontsluiting van stro met een viertal alkalische chemicaliën, t.w.
kalk = calciumhydroxide = $\text{Ca}(\text{OH})_2$
natronloog = natriumhydroxide = NaOH
baryt = bariumhydroxide = $\text{Ba}(\text{OH})_2$
ammoniak = ammoniumhydroxide = NH_4OH
in de hoop hierdoor gegevens te verkrijgen, die een nader licht op het gedrag van kalk zouden werpen.

Daar het werkzame bestanddeel van deze chemicaliën wordt gevormd door de hydroxyl-(OH-)groepen, werden equivalente (gelijkwaardige) hoeveelheden gebruikt, d.w.z. per kg stro waren steeds een even grote hoeveelheid OH-groepen aanwezig.

Als basis werd genomen 7% ongebluste kalk (CaO) op stro, zodat van boven genoemde chemicaliën de volgende hoeveelheden werden gebruikt^{x)}:

		$-\text{Ca}(\text{OH})_2-$	
x)	De hoeveelheden verhouden zich als de equivalentgewichten der betrokken basen, n.l.:		
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	37	Bij de basen met één OH-groep is het equivalentgewicht gelijk aan het molecuulgewicht, terwijl het bij de basen met twee OH-groepen gelijk is aan het halve molecuulgewicht.
	NaOH	40	
	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$105\frac{1}{2}$	
	NH_4OH	35	

Ca(OH) ₂	9.2%	op abs. droog stro	7.0%	CaO
NaOH	10.0%	" " " "		
Ba(OH) ₂	26.4%	" " " "		
NH ₄ OH	8.8%	" " " "	4.3%	NH ₃

De ontsluitingen werden verricht met zomertarwestro van oogst 1952 in de 100 l bolkoker onder de volgende voorwaarden:

Vulling: 10 kg luchtdroog stro.

Temperatuur: 141°C (3 ato bij Ca(OH)₂, NaOH en Ba(OH)₂, 3.7 ato bij NH₄OH).

Kookduur: 4 $\frac{1}{2}$ uur.

Vlotverhouding: 1 : 1 $\frac{1}{2}$.

Met het oog op de vluchtigheid van ammoniak werd deze pas na het ontgassen van de koker als 25% ammonia door de afblaaskraan toegevoegd.

De kooksels werden na verdunning tot ca. 15% droge stof in de laboratoriumkollergang op standaardwijze gekollerd (5 min. onbelast + 5 min. belast) en daarna de centrifuge uitgewassen. Tenslotte werden de kooksels in de laboratoriumhollander afgemalen tot het zogen. verdwijnpunt, d.w.z. zolang tot er geen residu meer achterbleef op zeef 16 (aantal mazen per strekkende inch). Van deze afgemalen stof werden tenslotte proefvellen van 300 g/m² geschept, welke op breekkracht, barstdruk, scheursterkte, stijfheid en dikte werden onderzocht.

II. Uitkomsten.

Deze zijn verzameld in onderstaande tabel.

	Ca(OH) ₂	NaOH	Ba(OH) ₂	NH ₄ OH
Ligniengehalte, % ^x)	21.0	13.3	19.5	20.6
Maalduur, min.	130	30	55	146
Ontwatertijd, sec.	3.9	3.1	2.3	3.0
Breekkracht, kg	53	59	46	58
Barstdruk, kg/cm ²	5.3	6.2	4.9	6.6
Scheursterkte, gcm/cm	147	199	139	134
Stijfheid, °torsiehoek ^o)	29	32	30	29
Dikte, mm	0.50	0.49	0.47	0.46

^o) Methode van U.S. Bureau of Standards.

-De-

^x) Het stro bevatte 20.5% lignien.

Het ligniengehalte is alleen door de ontsluiting met natronloog noemenswaard verlaagd.

De maalduur tot het verdwijnpunt kan worden beschouwd als een maat voor de gaarheid van het kooksel. Uit de gevonden cijfers blijkt, dat de ontsluitingen met natronloog en baryt veel gaardere kooksels hebben opgeleverd dan die met kalk en ammoniak.

Bij kalkkokingen hebben wij tot dusver gevonden, dat de ontwatertijd op het handschepapparaat toeneemt met de maalduur tot het verdwijnpunt. De kalkstof heeft dan ook een hogere ontwatertijd dan de natronstof, doch bij deze ligt de ontwatertijd hoger dan bij de barytstof, hoewel de laatste bijna tweemaal zo lang is gemalen; de ammoniakstof valt ten slotte geheel uit de toon, daar zij nog iets langer werd gemalen dan de kalkstof, maar ongeveer even snel ontwaterde als de natronstof.

Dit merkwaardige gedrag wordt enigermate begrijpelijk, wanneer we de zeefanalyse der gemalen stoffen bekijken^x):

	Ca(OH) ₂	NaOH	Ba(OH) ₂	NH ₄ OH
>zeef 200	30	28	28	22
>200 <160	24	28	25	25
>60 <16	46	44	47	53
>16	0	0	0	0

Hieruit blijkt, dat het gehalte van fijne stof bij de natron-, kalk- en barytstoffen elkaar niet veel ontloopt, doch bij de ammoniakstof, ondanks de lange maalduur, duidelijk lager ligt.

Breekracht en barstdruk vertonen een opmerkelijk beeld: natron- en ammoniakstof leveren duidelijk hogere cijfers dan kalkstof en deze ligt weer duidelijk hoger in sterkte dan barytstof^{xx}).

De scheursterkte ligt bij de natronstof belangrijk hoger dan bij de drie andere stoffen, welke elkaar niet veel ontlopen. In stijfheid en dikte zijn er geen belangrijke verschillen.

-III-

^x) Men dient in aanmerking te nemen, dat het hier uitgewassen stoffen betreft, bij ongewassen stoffen ligt het percentage 200 veel hoger.

^{xx}) Bij het beschouwen van deze cijfers dient men te bedenken, dat alle stoffen (dus ook de kalkstof) zijn uitgewassen en met schoon water zijn geschept. Bij niet-uitgewassen kalkstof zijn de sterktecijfers merkbaar lager.

III. Bespreking der uitkomsten.

We zullen nu eerst nagaan in hoeverre de oplosbaarheid van het chemicalie een rol kan hebben gespeeld. Daartoe zijn hieronder opgegeven de hoeveelheden der chemicaliën in % van het bij het begin der ontsluiting in de bolkoker aanwezige water, terwijl daarnaast de oplosbaarheid bij 100°C in dezelfde maatstaf is opgegeven.

	aanwezig	oplosbaar
Ca(OH) ₂	6.1	0.078
NaOH	6.7	347
Ba(OH) ₂	17.6	95
NH ₄ OH	5.9	> 5.9

Uit deze cijfers blijkt, dat tijdens de ontsluiting van de kalk inderdaad slechts een zeer klein deel (ca. 1%) in oplossing kan zijn; de rest is als vaste kalkdeeltjes door de massa verspreid. De overige chemicaliën zullen volledig in oplossing gaan, al zal bij ammoniak een klein gedeelte in de stoomruimte verdampen. Een ander punt is, dat weliswaar bij natronloog, baryt en ammoniak, door de volledig opgeloste toestand van het ontsluitingsmiddel, de in de koker aanwezige vloeistof eenzelfde hoeveelheid OH-groepen zal bevatten, maar dat houdt niet in dat deze groepen nu in alle gevallen even werkzaam zullen zijn. Dit laatste is n.l. pas het geval, wanneer de OH-groep een elektrische lading heeft gekregen, d.w.z. is overgegaan in een negatief OH⁻-ion. Dit is nu bij kalk, natronloog en baryt met alle in oplossing gegane OH-groepen het geval, maar bij ammoniak maar met een klein gedeelte, waardoor de concentratie aan OH⁻-ionen slechts ongeveer 0.05% bedraagt. Daar 0.078% Ca(OH)₂ overeenkomt met 0.036% OH⁻-ionen, is dus de concentratie dezer ionen in de kookvloeistof bij kalk en ammoniak van dezelfde grootte-orde.

Het komt dus hier op neer, dat de concentratie der OH⁻-ionen, die bij de ontsluiting het werkzame agens vormen, bij natronloog en baryt gelijk hoog en bij kalk en ammoniak ongeveer gelijk laag is. Op grond hiervan zou men dus verwachten, dat ontsluiting met natronloog en baryt enerzijds en met kalk en ammoniak anderzijds ongeveer gelijke uitkomsten zou opleveren.

Wat nu de -aan de maalduur tot het verdwijnpunt gemeten- gaarheid van de kooksels betreft, gaat dit inderdaad vrij aardig op: deze was toch bij natronloog en baryt resp. 30 en 55 en bij kalk en ammoniak resp. 130 en 155 min.

De sterkte-eigenschappen der uit de kooksels vervaardigde proefvellen zijn hiermede echter geenszins in overeenstemming, aangezien breekkracht en barstdruk bij natron- en ammoniakkarton ongeveer even hoog, bij kalkkarton lager en bij barytkarton het laagst zijn. In dit verband zij gewezen op een reeds 9 jaar geleden door Ir Ritman geponeerde stelling, dat bij ontsluiting met kalk de hierbij aanwezige calciumionen de strovezels zouden verzwakken^x). Deze stelling geeft inderdaad een ongedwongen verklaring van de thans gevonden verschillen in sterkte. Ca^{++} - en Ba^{++} -ionen zijn beide tweewaardige positieve ionen, waarvan men een analoge werking mag verwachten; dat deze bij Ba^{++} nog sterker is dan bij Ca^{++} kan liggen aan de hogere concentratie van Ba^{++} (al neemt tijdens de ontsluiting door verschillende omzettingen de concentratie van Ca^{++} toe) en/of aan een verschil in geardheid dezer beide ionen.

Dat ammoniak, ondanks de veel lagere OH-ionenconcentratie, naast natronloog zo'n goed figuur slaat, wijst erop, dat voor de vervaardiging van karton met relatief hoge breekkracht en barstdruk geen sterk alkalisch ontsluitingsvloeistof (dus hoge OH^- -ionenconcentratie) vereist is. Hiermede in overeenstemming is het door ons reeds meermalen geconstateerde feit, dat ook met een veel lagere natronlooggift, n.l. 5 - 6%, onder overigens gelijke voorwaarden een sterk karton kan worden verkregen; alleen moet dan wel langer worden gemalen dan thans met 10% natronloog op stro het geval is geweest.

Het duidelijke verschil in scheursterkte tussen het natron- en het ammoniakkarton hangt waarschijnlijk samen met het veel lagere ligninegehalte der natronstof, waardoor de vezels soepeler zijn, hetgeen voor de scheursterkte een belangrijke eigenschap is.

IV. Nadere toetsing van de hypothese der vezelverzakking door Ca^{++} - en Ba^{++} -ionen.

^x) Wanneer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in oplossing gaan worden -Het- zij in negatieve OH-ionen en positieve Ca^{++} -, resp. Ba^{++} -ionen gesplitst.

Het werd gewenst geacht om deze verzwakking nog op een andere, meer rechtstreekse wijze aan te tonen. Hierbij werd van de volgende overweging uitgegaan. De vezels van stro en andere verhoutte plantendelen zijn opgebouwd uit een ruggegraat van cellulose, d.w.z. een koolhydraat, dat is opgebouwd uit zeer lange ketenmoleculen, die onderling vrij stevig verbonden zijn. Dit bouwsel is nu doortrokken en omgeven door hemicellulose (koolhydraten met veel kortere, minder hecht gebonden moleculen) en lignien (een aromatische verbinding van vrij geringe molecuulgrootte, die de vezels stug maakt en samenkit). De verzwakking zal nu vooral uit een aantasting van de ruggegraat der vezels, dus van de cellulose bestaan.

Teneinde complicaties door de aanwezigheid van grote hoeveelheden hemicellulose en lignien te vermijden, werd nu een vezelmateriaal uitgezocht, dat voor 95% uit cellulose bestaat, n.l. katoen, in de vorm van watten. Deze werden in een laboratoriumautoclaaf van 3 l behandeld met resp. 10% natronloog, 9.2% kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en 26.4% baryt op watten bij 140°C en een vlotverhouding van 1:5 gedurende $4\frac{1}{2}$ uur. Voor en na de behandeling werd aan de watten het residu van een extractie met 17% natronloog bij 20°C gedurende $\frac{1}{2}$ uur (het zogen. α -cellulosegehalte) bepaald. Afbraak der cellulose betekent, dat de lange ketenmoleculen gedeeltelijk in stukken worden gebroken, waardoor de oplosbaarheid in natronloog onder bovengenoemde voorwaarden toeneemt.

Deze bepaling gaf de volgende uitkomsten.

	α -cellulose in % van onbehandelde watten.
onbehandeld	94.7
behandeld met NaOH	84.1
" " $\text{Ca}(\text{OH})_2$	76.0
" " $\text{Ba}(\text{OH})_2$	65.5 & 68.4

Door het nagenoeg ontbreken van hemicellulose en lignien (die in stro en hout de cellulose tot op zekere hoogte beschermen) heeft ook de behandeling met natronloog een zekere achteruitgang van het α -cellulosegehalte ten gevolge gehad, doch deze achteruitgang is duidelijk sterker bij de behandeling met kalk en nog weer sterker bij die met baryt. Hiermede is dus vastgesteld, dat kalk en baryt een sterkere vezelverzwakking geven dan natronloog, welk verschil

aan een invloed der tweewaardige Ca^{++} - en Ba^{++} -ionen moet worden toegeschreven.

V. Slotbeschouwingen.

Door deze verzwakking der strovezels zijn de mogelijkheden om met kalk als ontsluitingsmiddel een sterk karton te vervaardigen, beperkt. Kalk heeft echter één gunstige eigenschap, n.l. zijn in verhouding tot natronloog lage prijs. Het is ons bekend, dat de strokartonindustrie er steeds grote waarde aan heeft gehecht om een goedkoop produkt op de markt te brengen en de prijs van het ontsluitingsmiddel is daarbij een belangrijke factor.

Wellicht heeft echter dit streven naar een goedkoop produkt tengevolge gehad, dat men minder aandacht heeft geschonken aan de kwaliteit van het product en mogelijk heeft dit geleid tot de opvatting, dat stro wèl een geschikte grondstof zou zijn voor de vervaardiging van een goedkoop karton, maar niet voor de vervaardiging van een karton van hoge kwaliteit. Het Proefstation beseft zeer wel het belang van een lage kostprijs, maar heeft gemeend zich bij zijn eigen onderzoek in de eerste plaats te moeten laten leiden door het streven naar een hoge kwaliteit, d.w.z. naar zo hoog mogelijke sterkte van het karton, uiteraard binnen zekere grenzen, wat de kosten der daarbij gebruikte hulpmiddelen betreft. Over dit onderzoek zal door Dr Smolders een en ander worden medegedeeld.