

41

**NEDERLANDS PROEFSTATION VOOR STROVERWERKING
TE GRONINGEN**

DE GROEIENDE BETEKENIS VAN HET MONOSULFIETPROCES VOOR DE KARTON- EN
PAPIERINDUSTRIE.

door
Dr P.M. Smolders.

GRONINGEN, 8 December 1955.

2285906

DE GROEIENDE BETEKENIS VAN HET MONOSULFIETPROCES VOOR DE KARTON- EN PAPIER-INDUSTRIE.

door Dr P.M. Smolders van het Nederlands Proefstation voor Stroverwerking.

Voordracht gehouden op 21 October 1955 te Arnhem voor de Kring Vezels en Cellulose van de Bond voor Materialenkennis.

Inleiding.

Wanneer men de enorme ontwikkeling beziet die de papier- en kartonindustrie de laatste 75 jaar heeft doorgemaakt, dan vloeit hieruit een belangrijke vraag voort met betrekking tot de toekomst n.l. op welke wijze men in de komende 50 jaar de wereldbehoefte aan papier en karton zal weten te dekken.

In de celstofsector blijkt het kraft- naast het zuur sulfietproces als ontsluitingsmethode voor hout de laatste 25 jaar meer en meer toepassing te vinden. Deze sterke uitbreiding van de productie aan kraftcelstof vindt zijn oorzaken in de volgende factoren:

- de toenemende vraag naar sterk papier, dat geschikt is voor verpakkingsdoeleinden
- de ontwikkeling van bleekmethodes waardoor het mogelijk is geworden om gebleekte kraftcelstof te vervaardigen die voor de fabricage van duurzaam en sterk wit papier geschikt is
- de mogelijkheid om als grondstof voor het kraftproces harsrijke naaldhoutsoorten toe te passen.

Vooraf ook deze laatste factor verdient de aandacht. Naaldhout vormt voor de fabricage van celstof en houtslijp de belangrijkste grondstofbron; 85 - 90% van de grondstof voor de papier- en kartonindustrie bestaat hieruit.

Naast het feit dat het papierverbruik over de gehele wereld stijgende is, staat een toename van de behoefte aan karton, die vooral de laatste 20 jaar zeer sterk uitbreidt. Ondanks de mogelijkheid die het kraftproces kan bieden: het verwerken van de meer harsrijke naaldhoutsoorten die niet voor een ontsluiting met zuur sulfiet geschikt zijn, dreigt het verbruik aan naaldhout zodanige vormen aan te nemen, dat de bossen dit niet meer kunnen opbrengen. In fig. 1 is globaal weergegeven op welke wijze de wereldproductie aan houtslijp, celstof en karton zich in de eerste helft van deze eeuw heeft ontwikkeld (rayoncelstof speelt in dit opzicht met een totaalproductie van 1.4 miljoen ton in 1948, slechts een bescheiden rol).

Bij een vergelijking van het verbruik aan papier en karton in Europa

met dat in de V.S. komt men tot de conclusie dat er vooralsnog geen sprake kan zijn dat aan deze stijging van de behoefte aan papier en karton een eind zal komen. In 1948 bedroeg het verbruik aan papier en karton in Europa 25 kg per hoofd, terwijl dit in de V.S. in datzelfde jaar reeds 160 kg per hoofd bedroeg. Het hoogste verbruik in Europa treft men in Zweden aan: 75 kg per hoofd in 1948, dit peil was in de V.S. reeds in 1925 bereikt! Opvallend is de buitengewone toename in de laatste 20 jaar van het verbruik aan karton in de V.S.

Het Stamford Research Institute heeft onlangs in opdracht van de Weyerhaeuser Timber Company een onderzoek ingesteld en komt tot een prognose over de behoefte aan papier en karton in de V.S. voor de komende 20 jaar. Het doel hiervan was om te kunnen berekenen welke uitbreiding de industrie in de V.S. zal moeten ondergaan in deze periode teneinde de behoefte aan papier en karton in de nabije toekomst te kunnen dekken. Op grond van dit rapport komt men tot de conclusie dat de vraag naar karton en papier zich in de komende 20 jaar zal verdubbelen (zie fig. 2).

Bij deze enorme ontwikkeling van de behoefte aan papier en karton moet worden afgevraagd op welke wijze men zal slagen om het grondstoffen probleem voor de papier- en kartonindustrie op te lossen. Om tot een doelmatiger gebruik van de beschikbare grondstoffen te geraken, zijn reeds vele stappen gedaan door de industrie zelf, door resultaten van onderzoekingen door instituten op dit gebied verricht en door de F.A.O. van de Verenigde Naties. Hieronder vallen:

- de toepassing van loofhout, stro en bagasse als grondstof
- het uitbreiden van de oud-papier verwerking
- verhoging van de opbrengst aan vezelmateriaal, door een minder intensieve
- ontsluiting van de grondstof, en
- de toepassing van gestreken papieren.

Halfcelstoffen.

Vooraf na de laatste wereldoorlog heeft men getracht uit de grondstof nog hogere rendementen aan vezelstof te verkrijgen. Men past voor dit doel werkwijzen toe waarbij de grondstof eerst d.m.v. chemicaliën een gedeeltelijke ontsluiting ondergaat en daarna langs mechanische weg wordt vervezeld. Op deze wijze worden halfcelstoffen of "semichemical pulps" verkregen doordat bij de milde chemische behandeling van de grondstof de celwand incrustaties zover worden aangetast dat deze verweken doch slechts gedeeltelijk in oplossing gaan. Het desintegreren tot individuele vezels van de op deze wijze

-gedeeltelijk-

gedeeltelijk ontsloten grondstof kan daarna geschieden zonder dat dit gepaard behoeft te gaan met een belangrijke mechanische beschadiging van de vezels.

De aldus verkregen halfcelstof verschilt enerzijds van celstof omdat bij de celstofbereiding de incrustaties van de celwand grotendeels d.m.v. chemicaliën in oplossing worden gebracht en er dus praktisch geen mechanische bewerking meer nodig is om de ontsloten stof in afzonderlijke vezels uiteen te doen vallen. Anderzijds verschilt de halfcelstof van houtslijp, omdat bij de houtslijpfabricage het scheiden van de grondstof in vezels wordt verkregen louter en alleen d.m.v. een mechanische bewerking. Tijdens de bereiding van celstof ondergaat naast het lignine ook de koolhydraatfractie een zekere afbraak; bij de vervaardiging van houtslijp staan de vezels aan een sterke mechanische beschadiging bloot.

De grote belangstelling die er momenteel voor deze halfcelstoffen bestaat, wordt veroorzaakt door de volgende factoren:

- 1). halfcelstoffen zijn economisch, omdat zij kunnen worden verkregen met betrekkelijk weinig chemicaliën en met een hoge opbrengst uit de grondstof,
- 2). omdat als grondstof vele loofhoutsoorten kunnen worden toegepast,
- 3). omdat een zeer goede kwaliteit kartonstof met deze werkwijze wordt verkregen,
- 4). omdat er thans bleektechnieken worden ontwikkeld, die het mogelijk maken de halfcelstoffen in de witpapierfabricage toe te passen.

De groeiende interesse in de V.S. voor de halfcelstoffen wordt duidelijk uit fig. 3 (de voorspelling over de periode 1955 - '75 is afkomstig van het Stamford Research Institute).

Er dient evenwel te worden opgemerkt dat het idee in het begrip "semichemical pulp" uitgedrukt, beslist niet nieuw is. In feite is de vervaardiging van het Nederlandse strokarton dat met een opbrengst van 80-85% op stro wordt verkregen, een klassiek voorbeeld hiervan.

De halfcelstoffen kunnen worden verkregen via een milde kraft- of loogontsluiting en in sommige gevallen door een zuur sulfietontsluiting. Het meest prominente proces in de halfcelstofsector is echter wel het monosulfietproces.

Het monosulfietproces.

De ontsluitende werking van Na_2SO_3 is reeds bekend uit publicaties van Cross in 1880. Sedertdien zijn er talloze octrooien verleend voor het vervaardigen van celstof en halfcelstoffen met behulp van dit agens, met name in Duitsland en de V.S. Het duurde evenwel tot 1920 eer men commerciële interesse ging tonen voor dit monosulfietproces. Ondanks de voordelen

die de monosulfietstof kan bieden zoals een goede bleekbaarheid en- bij verwerking tot papier-het verkrijgen van zeer goede sterkte-eigenschappen, kwam het proces niet tot een belangrijke ontwikkeling. Enerzijds omdat Na_2SO_3 toendertijd een betrekkelijk duur chemicalie was en anderzijds omdat men kraft-celstof leerde bleken waaruit duurzaam, sterk wit papier kon worden vervaardigd.

Gedurende de laatste 15 jaar is evenwel de interesse in het monosulfiet-proces opnieuw gestegen en wel om de volgende redenen:

- 1). Na_2SO_3 is thans betrekkelijk goedkoop te verkrijgen als een afvalproduct, dat vrijkomt in de chemische industrie,
- 2). de wens om loofhout als grondstof te gebruiken en waarvoor het kraft-, loog- of zuur sulfietproces in vele gevallen minder aantrekkelijk blijkt,
- 3). de wens om een zo hoog mogelijke opbrengst aan vezelmateriaal uit de grondstof te verkrijgen,
- 4). de groeiende belangstelling voor stro en bagasse als grondstof voor de karton- en papierindustrie.

De ontsluiting van hout met Na_2SO_3 is vooral bestudeerd door een Amerikaans Instituut, Forest Products Laboratory in Madison, terwijl op het gebied van stro veel werk is verricht zowel in Europa alswel in de V.S.

a). Het sulfoneren van lignine.

vanuit
Bezien het standpunt der papier- en kartonindustrie, is de koolhydraat-fractie die het hout, stro, enz. bevat van het meeste belang. Het ontsluiten van deze cellulosehoudende grondstoffen komt neer op het in min- of meerdere mate verwijderen van het lignine.

Bij dit proces blijft het grootste gedeelte van de celwandkoolhydraten achter.

Helaas is op dit ogenblik nog niet alles bekend over de chemie van het lignine en bijgevolg ook niet over de chemische reacties die bij de lignine verwijdering een rol spelen. Zolang de structuur van het lignine zelf nog aan twijfel onderhevig is, blijft het moeilijk om de werking van de ontsluitingschemicaliën nauwkeurig te omschrijven.

Zowel bij het zuur sulfiet- als bij het monosulfietproces, komt de ontsluitende werking van de chemicaliën neer op een sulfonering van het lignine. Nu heeft men vooral in Zweden de sulfonering van naaldhoutlignine intensief bestudeerd; medewerkers uit de school van Hägglund maken stelselmatig vorderingen op dit terrein waarbij synthetische modelstoffen die min of meer als lignine reageren een belangrijke rol spelen.

In fig. 4 is weergegeven op welke wijze de sulfonering van houtmeel afkomstig van de spar bij verschillende pH's verloopt. De mate waarin het lignine wordt gesulfoneerd is uitgedrukt in de verhouding S/OCH_3 d.w.z. in de hoeveelheid S die per methoxylgroep wordt opgenomen (in sparrehout is 90% van alle methoxylgroepen gebonden aan lignine). Er blijkt in het begin een zeer snelle en gemakkelijke sulfonering van het lignine plaats te vinden, gevolgd door een langzamer voortschrijdend sulfoneringsproces waarbij de pH van het milieu een zeer sterke invloed uitoefent. In zuur milieu blijkt het lignine van sparrehout veel sterker te kunnen worden gesulfoneerd dan in neutraal of alkalisch milieu. In dit opzicht blijkt naaldhout van loofhout en gramineeën zich te onderscheiden. Lindgren en Saeden hebben onderzocht welke verschillen er optreden bij het sulfoneren van spar, berk en *Cana guadua* (een bamboeachtig gras uit Equador) in zuur, neutraal en alkalisch milieu. In fig. 5 zijn de resultaten van deze onderzoekers weergegeven. Ook hier vindt men het methoxylgehalte toegepast als maat voor het ligninogehalte. Wat betreft het berkenhout moet evenwel enige voorzichtigheid worden betracht omdat slechts 77.5% van de methoxylgroepen aan het lignine zijn gebonden. Dat het grootste deel van het lignine uit *cana guadua* d.m.v. een sulfonering in neutraal milieu kan worden verwijderd is in overeenstemming met het feit dat stro en bagasse zich gemakkelijk met monosulfiet laten ontsluiten. Dit in tegenstelling tot naaldhout en loofhout waar te verwachten valt dat het slechts zal gelukken om een klein gedeelte van het lignine te verwijderen. Men kan op deze grond reeds vermoeden dat naaldhout en loofhout met monosulfiet alléén tot een halfcelstof zullen kunnen worden ontsloten.

b). Het afvalloog probleem.

Een nadeel van de ontsluitingsprocessen die op het sulfoneren van het lignine berusten, vormt het feit, dat bij deze processen een extract achterblijft, dat naast de ontsluitingschemicaliën, de organische stoffen bevat, die uit de grondstof zijn vrijgekomen. Deze afvalvloeistoffen moeten worden afgevoerd en veroorzaken in vele gevallen een ernstige vervuiling van de openbare wateren. Bovendien gaan op deze wijze zowel de gebruikte chemicaliën als wel een grote hoeveelheid organische stof verloren, hetgeen zeer nadelig is.

In het kraftproces bestaat de mogelijkheid om de ontsluitingschemicaliën terug te winnen, door verbranding van de ingedikte zwartloog, waarbij de organische stof als brandstof fungeert. Deze verbranding levert een gesmolten massa, die op eenvoudige wijze weer in de ontsluitingschemicaliën kan worden omgezet. De verliezen aan chemicaliën in dit proces, die o.a. tijdens het uit-

wassen van het kooksel optreden, kunnen worden aangevuld door Na_2SO_4 aan de zwartloog toe te voegen vóór de verbranding. Tijdens de verbranding wordt het Na_2SO_4 dan gereduceerd tot Na_2S , dat een belangrijk bestanddeel van de kookloog vormt.

Bij verschillende fabrieken past men de monosulfietontsluiting toe naast het kraftcelstofbedrijf. Tot op heden is dit eigenlijk de enige doel-treffende werkwijze om de afvalloog van het monosulfietproces te benutten. Door de monosulfietafvalloog toe te voegen aan de kraftzwartloog en deze twee gemeenschappelijk te verbranden, wordt de organische stof afkomstig van het monosulfietproces benut, terwijl de ontsluitingschemicalien van het monosulfietproces worden omgezet in Na_2S .

Op deze wijze kan het monosulfiet dus dienen om de verliezen aan chemicalien in het kraftproces op te heffen. Het zal U evenwel duidelijk zijn, dat de hoeveelheid monosulfietafvalloog die men op deze manier kan verwerken, gebonden is aan de verliezen aan chemicalien in het kraftcelstofbedrijf. In de praktijk komt dit neer, dat de productie aan monosulfietcelstof gekoppeld moet worden aan een 6-7 voudige productie van kraftcelstof.

Het afvalloogprobleem vormt op dit ogenblik wel de grootste handicap voor een nog snellere uitbreiding van het monosulfietproces. Er wordt op dit ogenblik vooral in de V.S. van verschillende zijden serieuze pogingen in het werk gesteld om dit probleem tot een technische en economische verantwoorde oplossing te brengen.

c). Monosulfietontsluiting met MgSO_3

Bij de verbranding van de afvalloog in het zuur sulfietproces, kunnen de ontsluitingschemicalien niet worden teruggewonnen. Men verkrijgt bij de verbranding n.l. CaSO_4 , dat eerst bij zeer hoge temperatuur ontleedt. Er bestaat echter een groot verschil tussen Ca- en MgSO_4 , n.l. omdat MgSO_4 850° $\text{MgO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Indien men dus i.p.v. CaO, MgO in het zuur sulfiet proces toepast, hetgeen bij de ontsluiting van naalddhout bovendien geen nadelen, doch integendeel zelfs zekere voordelen oplevert, dan verkrijgt men een afvalloog, die door verbranding weer MgO en SO_2 kan opleveren. Vanaf 1937 is deze kwestie in de V.S. bestudeerd en via experimenten in een proefbedrijf hebben Weyerhaeuser Timber Co., Babcox en Wilcox en Tomlinson in de laatste jaren een tweetal fabrieken gebouwd met capaciteiten van resp. 250 en 300 ton celstof/dag, terwijl thans een fabriek met een productie van 400 ton celstof/dag in aanbouw is.

In fig. 6 is schematisch de werking van de regeneratieapparatuur weergegeven. De gegevens over deze ontwikkeling in de V.S. hebben er bij het Nederlands Proefstation voor Stroverwerking toe geleid na te gaan in hoeverre ook in het monosulfietproces Na_2SO_3 door MgSO_3 kan worden vervangen. Nu is de oplosbaarheid van MgSO_3 zeer veel lager dan die van Na_2SO_3 . Bovendien wordt er naast Na_2SO_3 in het monosulfietproces een alkalisch reagerende stof toegevoegd om te beletten, dat tijdens de ontsluiting een sterke daling van de pH optreedt. Meestal gebruikt men hiervoor NaOH of Na_2CO_3 . Het was dus voor onze doeleinden noodzakelijk aan het MgSO_3 en Mg -houdende alkalisch reagerende stof toe te voegen. Hiervoor zijn $\text{Mg}(\text{OH})_2$ of MgCO_3 beschikbaar, die beiden echter de eigenschap hebben, praktisch onoplosbaar te zijn in water.

Desondanks werd een proefkoking uitgevoerd, alhoewel de verwachtingen niet erg hoog gespannen waren. Het resultaat bleek evenwel zéér tevredenstellend, met als gevolg, dat aan de hand van reeksen proefkokingen kon worden vastgesteld, dat met stro als grondstof, celstoffen werden verkregen, die maar zeer weinig verschilden van die welke werden verkregen door equivalente Na_2SO_3 ontsluitingen.

In fig. 7 zijn de sterkte-eigenschappen weergegeven van handgeschepte papieren die werden verkregen door equivalente Na - en MgSO_3 -ontsluitingen met roggestro in een 100 l roterende koker met directe stoomtoevoer; het malen van de verkregen celstoffen geschiedde in een planeetmolen (type Jokro-molen).

De gebezigde kookrecepten waren

10.0% MgSO_3 + 0.75 MgO	}	op a.d. stro
12.0% Na_2SO_3 + 1.50% NaOH		
kookdruk 4 ato		
kookduur 4 uur		
beginvlotverhouding 1 : 3		

Uit fig. 7 blijkt duidelijk dat de verkregen celstoffen volkomen identiek in eigenschappen zijn.

Wat betreft de bleekbaarheid dient te worden opgemerkt dat de MgSO_3 -celstof om tot éézelfde witheid te geraken meer Cl_2 verbruikt dan een equivalente Na_2SO_3 -celstof (3-traps bleking).

Met loofhout (populier) en stro werden proevenseries uitgevoerd waarbij halfcelstoffen werden verkregen die eveneens volkomen gelijkwaardig bleken aan de overeenkomstige Na_2SO_3 -halfcelstoffen:

Halfcelstofontsluitingen

kookcondities	6.6% MgSO ₃	8% Na ₂ SO ₃
populier	lignine % 15.8	16.2
4 ato, 4 uur	opbrengst % 84	83
vvh. 1:3	pH zwartloog 4.8	5.2
stro	lignine % 11.9	11.6
3 ato, 4 uur	opbrengst % 79	81
vvh. 1:3	pH zwartloog 5.3	5.0

De cijfers hebben betrekking op a.d. stro.

De sterkte-eigenschappen van de verkregen halfcelstoffen zijn weergegeven in fig. 8 en 9.

Behalve het onderzoek naar de ontsluitingskwaliteiten van MgSO₃, werd nagegaan in hoeverre opnieuw aangesterkte zwartloog wederom als kookloog kan worden gebruikt. Dit punt is van veel belang, omdat op deze wijze het dr.st. gehalte van de zwartloog kan worden opgevoerd. Vooral bij halfcelstoffen is het gehalte van org. stof in de zwartloog vrij laag hetgeen nadelig is in verband met het indikken van de zwartloog vóór de verbranding. Ook zijn een reeks verbrandingsproefnemingen met de ingedikte zwartloog verricht, bij het op lab.schaal, waaruit bleek dat 85-90% van de ontsluitingschemicalien uit de ingedikte zwartloog kunnen worden teruggewonnen.

Discussie.

Alvorens enige vragen te beantwoorden vertoont de spreker nog enige plaatjes van een continu-werkende halfcelstof-apparatuur de z.g. chemi-pulper waarmede haksel afkomstig van populierenhout met 9% monosulfiet (op a.d. hout berekend) bij 190°C en 11.5 ato in 12 minuten tijd ontsloten wordt.

De capaciteit van dit apparaat bedraagt 185 ton pulp (7.5% vocht)/24 u en het rendement 80% op hout.

Het kooksel wordt uitgeblazen en daarna in een consistentie van 30% bij 93°C in een schijvenmolen vervezeld.

Ir A.Z.A. van Rhijn.

Treedt er niet een sterke beschadiging van de vezels op in de Baner Six refiner nã het continu koken, van de chips, omdat mij de behandeling van het gekookte product in de Baner Six refiner nogal hardhandig lijkt. De temperatuur lijkt ons ook laag in deze refiner.

Antwoord.

De halfontsloten stof wordt direct na de continu-ontsluiting in de schijvenmolen gebracht. Men doet dit met opzet om vezelbeschadiging zoveel mogelijk tegen te gaan. Deze z.g. hot-stock refining wordt tegenwoordig meer en meer toegepast d.w.z. bij een temperatuur van 90 à 95°C.

Ir G. van Nederveen.

Is er iets bekend over de zwelling der vezels bij het ontsluiten met MgSO₃ in vergelijking met Na₂SO₃. Dit in verband met de iets lagere sterkte cijfers voor MgSO₃-ontsluiting t.o.v. Na₂SO₃.

Antwoord.

Het bepalen van de zwelling van de vezels is bij dit onderzoek niet geschiedt. Wij hebben echter sterk de indruk dat hierin geen verschillen aanwezig zijn. De verschillen in sterkte-cijfers zijn zo gering dat, met inachtneming van de vele bewerkingen die de grondstof heeft ondergaan alvorens van het papier of karton de sterkte-eigenschappen kunnen worden bepaald, deze volledig binnen de foutengrens liggen. Indien de vergelijkingcurven betrekking hadden op een ontsluiting in tweevoud onder precies gelijke omstandigheden i.p.v. op de magnesium en natriummonosulfietontsluitingen, dan zouden wij zeer tevreden zijn.

Dr E. Schönberg.

Waar komen de silicaten afkomstig uit het stro bij Uw kookprocédé terecht? In de zwartloog of in de celstof? Als SO_2 of magnesium silicaat.

Antwoord.

In het zwak alkalisch tot neutraal milieu waarin het kookproces verloopt, blijft het silicaat afkomstig uit het stro voornamelijk in de celstof achter evenals bij de ontsluiting met Na_2SO_3 . Het is een feit dat de uitgewassen celstof een spoor Mg^{++} bevat en het lijkt niet onwaarschijnlijk dat dit als magnesiumsilicaat aanwezig is.

Dr P.H.E. Tattje.

Hoe wordt deze chemical pulp gebleekt?

Antwoord.

Het bleken met peroxyde schijnt tegen te vallen. De hypochloriet-bleking daarentegen wordt veel toegepast. Met een ééntrapsbleking wordt weinig lignine verwijderd en kan de helderheid niet sterk worden opgevoerd. Met een 3- of 5-traps bleking kan een zéér laag lignine-gehalte worden bereikt bij een witheid van 80% en hoger.

Ir K.E.C. Buyn.

Is bij de vervaardiging van halfcelstoffen de verwijdering van lignine alleen van belang om een goede vervezeling van de halfontsloten grondstof te verkrijgen of heeft men ook op het oog een betere sterkte of houdbaarheid voor een min of meer beperkte duur.

Antwoord.

Het belangrijkste kenmerk van de halfcelstoffabricage is wel het verkrijgen van een zó hoog mogelijke opbrengst aan vezelmateriaal bij een zo laag mogelijk krachtverbruik. Om deze redenen worden de inorustatie van de celwand zovèr aangetast dat de halfontsloten stof betrekkelijk eenvoudig mechanisch kan worden vervezeld. Wat de kwaliteit betreft kan worden opgemerkt dat b.v. golfpapier volgens deze werkwijze vervaardigd een betere weerstand biedt tegen het indrukken van de golf.