CARBOXYMETHYL-CELLULOSE.

J.W.GEUS.
J. KOOREMAN.

J Kooreman
Avenue Concordia 1
Rotterdam

J W Jens
Bergselaan 160
Rotterdam

VERSLAG FABRIEKSSCHEMA.

TECHNISCHE FABRICAGE VAN CARBOXY-METHYL-CELLULOSE.

Inleiding:

In 1913 slaagde Jansen erin een in koud water oplosbaar derivaat van cellulose technisch te bereiden. Dit celluloseproduct was natriumcelluloseglycolaat en het werd tijdens de eerste wereldoorlog als surrogaat voor gelatine in Duitsland gebruikt.

De schaarste aan natuurproducten als Arabische gom, Johannes-broodmeel, agar-agar e.d., die tijdens de tweede wereldoorlog in Europa heerste, stimuleerde het onderzoek naar dit vervangingsmiddel sterk. Hierbij bleek echter, dat het natriumcelluloseglycolaat de natuurproducten zowel in eigenschappen als in toepassingsmogelijkheden overtrof.

Dit leidde ertoe, dat na de oorlog ook de andere landen belangstelling kregen voor dit product. Om te kunnen concurreren met de natuurproducten was een economische fabricage noodzakelijk. Daartoe zijn, vooral in Amerika, op basis van de uit Bios- en Ciosrapporten verkregen gegevens, nieuwe processen ontwikkeld.

Het onderzoek naar nieuwe toepassingsmogelijkheden voor dit product heeft reeds veel resultaten opgeleverd en is nog steeds in volle gang. Te verwachten is, dat hierdoor de afzetmogelijkheden nog belangrijk vergroot zullen worden. Daar op het ogenblik de natuurproducten nog steeds in grote hoeveelheden gebruikt worden, is het waarschijnlijk, dat de huidige productie slechts een fractie van het mogelijke verbruik is. Het carboxymethylcellulose, onder welke benaming het product momenteel bekend is, wordt slechts door weinige maatschappijen volgens streng geheime en goed geoctrooieerde processen vervaardigd.

Het Chemisme en de Bereiding van Carboxymethylcellulose.

Het carboxymethylcellulose is een aetherzuur van cellulose en glycolzuur. Hypothetisch kan men zich de vorming ervan voorstellen door reactie van een hydroxylgroep van cellulose met de hydroxylgroep van het glycolzuur, waarbij één molecule water wordt afgesplitst.

$$R_{cell.} - OH + HOCH_2COOH \longrightarrow H_2O + R_{cell.}OCH_2COOH$$

Hierbij kunnen alle drie, in de cellulosering aanwezige OH-groepen, reageren. Bij bereiding van de aethoxyverbinding van cellulose heeft men een substitutiegraad van gemiddeld 2,6 aethoxygroepen per cellulosering bereikt. Bij het technisch verkregen natriumcelluloseglycolaat varieert de substitutiegraad van 0,3 - 0,8 per cellulosering(1).

Het natriumcelluloseglycolaat, dat in koud water oplosbaar is, werd door Jansen tijdens de eerste wereldoorlog technisch bereid door inwerking van monochloorazijnzuur op alkalicellulose in alcoholische oplossing (2). Het verkregen product werd als vervangingsmiddel voor gelatine in de handel gebracht.

Enkele jaren later toonde Chowdhury aan, dat de reactie ook in afwezigheid van alcohol in waterige oplossing vlot verloopt. Het voorschrift van deze laatste auteur luidt:

Men laat bij kamertemperatuur gedurende drie uur 1100 g 40% natronloog inwerken op 100 g gemalen cellulose. Hierna wordt 400 g monochloorazijnzuur toegevoegd en het mengsel 24 uur bij kamertemperatuur aan zichzelf overgelaten. - De heldere viscoseoplossing wordt daarna met 2000 ml alcohol neergeslagen en het product wordt 16 uur met 80%-tige alcohol in een Soxhlet-apparaat geëxtraheerd. Na verdere reiniging wordt tenslotte 140 g natriumcelluloseglycolaat met een constant natriumgehalte van 6,3% verkregen.

De reactie verloopt volgens:

$$C_6H_{10}O_5 + NaOH \longrightarrow C_6H_9O_4 \cdot ONa + H_2O$$

$$C_6H_9O_4 \cdot ONa + ClCH_2COOH + NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_9O_4 \cdot OCH_2COONa + NaCl + H_2O.$$

Sommige vatten alkalicellulose op als een additieverbinding van natriumhydroxyde en cellulose. In dit geval moet deze formulering als minder juist beschouwd worden,daar dan bij vorming van natriumchloride slechts een additie-verbinding van cellulose en glycolzuur waarschijnlijk is. Het feit, dat het natriumcelluloseglycolaat vrij bestendig is en daarin overeenkomt met de stabiele aetherzuren, pleit hiertegen.

Als nevenreactie treedt de vorming van natriumglycolaat op (3), volgens :

$$NaOH + ClCH_2COONa \longrightarrow NaCl + HOCH_2COONa$$

Het natriumglycolaat is een matig giftige verbinding. Daarom moet dit, als het carboxymethylcellulose voor inwendig gebruik bestemd is, verwijderd worden.

In het voorschrift van Chowdhury wordt het reactiemengsel 24 uur bij kamertemperatuur aan zichzelf overgelaten. De duur van deze rijpperiode is sterk afhankelijk van de temperatuur. In (4) wordt hiervoor opgegeven:

120° C.	3 min.
100° C.	4 min.
80° C.	15 min.

Ook blijkt de vochtigheidstoestand tijdens het rijpen van invloed te zijn op het aantal gesubstitueerde hydroxylgroepen per zesring. Naarmate de vochtigheid bij het rijpen lager is, wordt de substitutie minder.

De zuivering van het carboxymethylcellulose is relatief moeilijk (3). Door extractie met water is zij n.l. niet uitvoerbaar, daar het carboxymethylcellulose of een kolloïdale oplossing met water vormt, of sterk gaat zwellen. Daarom is men hiervoor aangewezen op het gebruik van waterige aethyl- of methylalcohol. Men kiest de concentratie hiervan zo, dat het product juist niet te slijmerig ter manipulatie wordt.

Litteratuur: (1) R.N. Hader, W.F. Waldeck & F.W. Smith.
Ind. Eng. Chem. 44 (1952) pg. 2805.

(2) F. Höpler,
Chem.Ztg. 66 (1952) pg. 132.

(3) R.E. Kirk, D.F. Othmer,
Encyclopedia of Chemical Technology
Vol. 3 pg. 385.

(4) U.S. patent 2,553,725.

Eigenschappen van het Carboxymethylcellulose.

Het verkregen product behoudt uiterlijk over het algemeen de physische eigenschappen van de cellulose, waarvan uitgegaan werd. Het is een reukloze, smaakloze, niet giftige, vaste stof. In gezuiverde toestand is zij wit, de technische vorm is crême tot lichtgeel gekleurd.

Daar het natriumcarboxymethylcellulose een cellulosederivaat is, vertoont het de karakteristieke reacties van cellulose. Zo kunnen niet gesubstitueerde hydroxylgroepen zich gedragen als alifatische alcoholen, waarbij ze additieverbindingen met alkali vormen en bepaalde complexe zouten. Ook kunnen aethers en esters gevormd worden, terwijl door oxydatie de hydroxylgroepen in carboxyl- of carbonylgroepen overgevoerd kunnen worden.

Oplossingen van natriumcarboxymethylcellulose zijn bestand tegen alkali en alkalizouten; maar bij een p_h van 3 slaat het carboxymethylcellulose neer. Het carboxymethylcellulose met een substitutiegraad van 0,3 is een zuur, met een met azijnzuur vergelijkbare sterkte. $K_z' = 5 \cdot 10^{-5}$ (1) (2).

Met sommige metaalionen vormt het onoplosbare zouten.

De eigenschappen van het product worden vooral bepaald door de gemiddelde lengte der celluloseketens en door het aantal hydroxylgroepen, dat gesubstitueerd is. Het aantal hydroxylgroepen, dat per zesring vervangen is, is van grote invloed op de oplosbaarheid. Naarmate de substitutiegraad hoger is, is de oplosbaarheid groter. Evenals bij de vorming van andere cellulose aethers wordt ook hierbij de substitutiegraad verhoogd en de mate, waarin nevenreacties optreden, verminderd door hogere na-

triumhydroxyde-concentraties toe te passen, dat wil zeggen, door de hoeveelheid water in het reactiemengsel laag te houden.

Het feit, dat een alkalisch product bij het drogen geel gekleurd wordt, limiteert in gevallen, waarbij het product niet gezuiverd wordt, anderzijds de te gebruiken natriumhydroxydeconcentratie.

De viscositeit van de waterige oplossingen van natriumcarboxymethylcellulose wordt vooral beïnvloed door de ketenlengte der cellulose moleculen. Sterk oxyderende agentia splijten de glucosidische bindingen tussen de ringen, verlagen dus het moleculairgewicht en de lengte der moleculen en daarmede de viscositeit.

Aangezien men, door keuze van de reactieomstandigheden de eigenschappen van het gefabriceerde product dus min of meer in de hand heeft, kan men het carboxymethylcellulose veel beter op zijn toepassingen afstemmen dan dit, met de in de inleiding genoemde natuurproducten het geval is.

Litteratuur: (1) R.N. Hader, W.F. Waldeck, F.W. Smith.
Ind. Eng. Chem. 44 (1952) pg. 2805

(2) R.E. Kirk, D.F. Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology.
Vol. 3 - pg. 385.

Technische bereidingsmethoden van natriumcarboxymethylcellulose.

Het carboxymethylcellulose werd in Duitsland tijdens de tweede wereldoorlog bereid en onder de naam Tylose H B R in de handel gebracht. Er werd een ladingsgewijs werkend proces gebezigd, waaruit alle tegenwoordig toegepaste processen ontwikkeld zijn.

De voornaamste bewerkingen bij dit proces zijn de reactie tussen gebleekte sulfietpulp en natriumhydroxyde tot alkalicellulose en de reactie van dit tussenproduct met droog natriummonochlooracetaat tot natriumchloride en natriumcarboxymethylcellulose.

Uitgegaan wordt van vellen cellulose, waarbij een mengsel van pijn- en beukencellulose gebruikt wordt. Aangezien men blijkbaar geen grondstoffen van constante kwaliteit gebruikt, moet men, om een product met eenzelfde viscositeit te verkrijgen, de verhouding van deze twee cellulosesoorten steeds instellen.

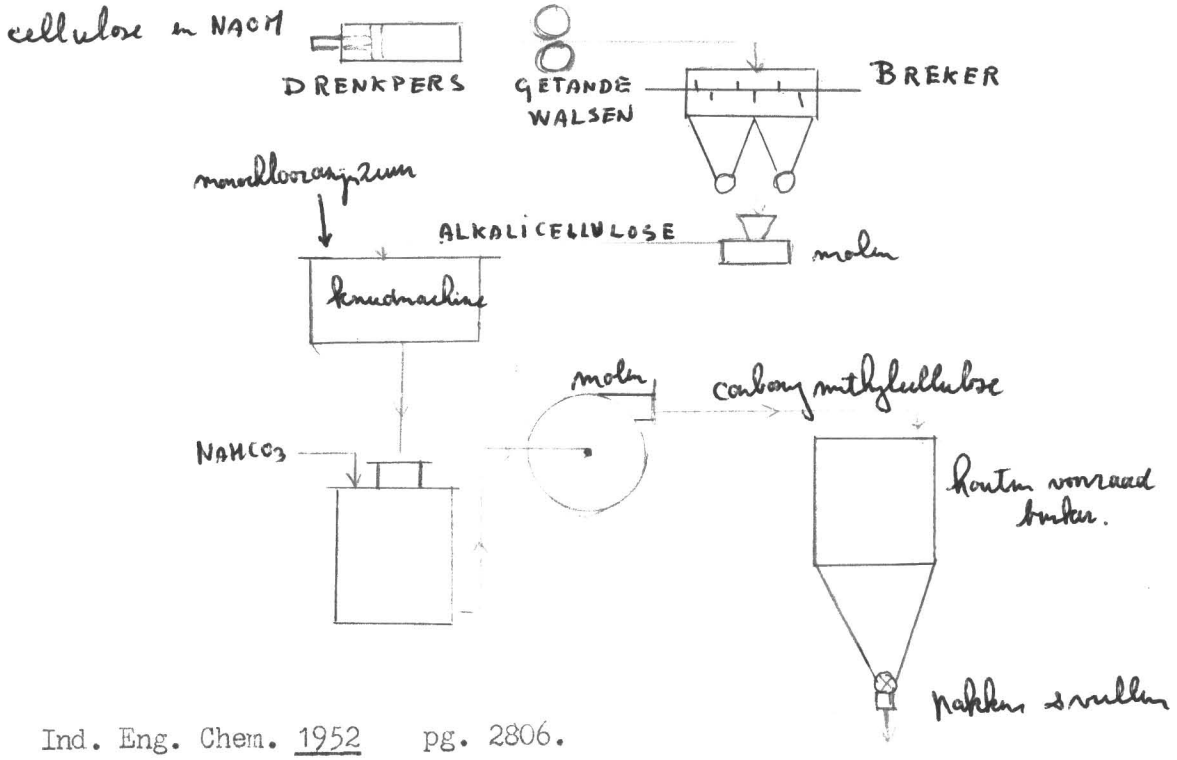
Per lading wordt ongeveer 550 kg. cellulose verwerkt, dat gedurende 1½ à 2 uur in 18%-ige natronloog wordt gedrenkt. De overmaat loog wordt daarna uit de alkalicellulose geperst met een hydraulische pers.

Op deze wijze wordt hieruit 1400 kg alkalicellulose verkregen. De vochtige vellen worden daarna door getande walsen gevoerd, voorgebroken en daarna tot fijn kruim gemalen. - Ongeveer 600 kg alkalicellulose-kruim wordt vervolgens gebracht in een kneedmachine, die voorzien is van een koelmantel en hieraan wordt natriummonochlooracetaat als droog zout aan toegevoegd.

Bij 35° - 45° worden deze bestanddelen gemengd, de overtollige reactiewarmte wordt via het koelwater afgevoerd. Na verloop van 2 uur is de reactie voor 60 à 70% verlopen en wordt de kneedmachine geleegd. De inhoud komt in een grote draaiende trommel, voorzien van een mantel, om de gewenste temperatuur te handhaven en het materiaal wordt in beweging gehouden tot de reactie afgelopen is. Dit duurt 4 - 6 uur.

Hierna kan op twee manieren verder gewerkt worden. Oorspronkelijk werd, uitsluitend terwijl de trommel draait, natriumcarbonaat toegevoegd om de overmaat alkali te neutraliseren. Tenslotte werd het product fijngemalen en verpakt. Het zoverkregen product bevatte ca. 35% natriumcarboxymethylcellulose en 35% vocht, de rest bestond uit zouten, voornamelijk natriumchloride, bij de reactie gevormd, een kleine hoeveelheid natriumglycolaat, wat overgebleven natriumbicarbonaat en natriumcarbonaat, gevormd door de reactie van de overmaat alkali in de alkalicellulose. Dit product wordt in de wasmiddelenindustrie toegepast.

Daarnaast is men tot een andere zuivering overgegaan. Het reactiemengsel wordt daarbij in een roervat in 70% methanol gebracht om oplossen of zwellen te voorkomen, en met zoutzuur geneutraliseerd. Het product wordt daarna afgefiltreerd, gewassen en na malen in een hamermolen in een trommeldroger gedroogd.



Ind. Eng. Chem. 1952 pg. 2806.

Dit proces is volledig gebaseerd op de in de kunstzijde industrie toegepaste werkwijzen. Het vergt vrij veel dure apparaten en daardoor veel investering. Voorts maakt het feit, dat er niet continu gewerkt kan worden, de arbeidskosten hoog. Met name geldt dit voor het drenken en persen van de cellulose, dat naast

de noodzaak van dure en veel onderhoud eisende apparatuur, zeer arbeidsintensief is. In landen met dure arbeidskrachten zal het proces op zichzelf daarom weinig lonend uitvoerbaar zijn.

Als dit proces echter als nevenbedrijf bij een kunstzijdeindustrie toegepast wordt, is het niet onaantrekkelijk. Men heeft dan de gerijpte cellulosekruimels tot zijn beschikking en men gebruikt grotendeels apparatuur, die voor andere doeleinden reeds in de fabriek gebezigd wordt, wat voor reserve-onderdelen en onderhoud nuttig is. Tenslotte blijven er, als het drenken en persen van de cellulose vervallen, weinig bewerkelijke operaties over.

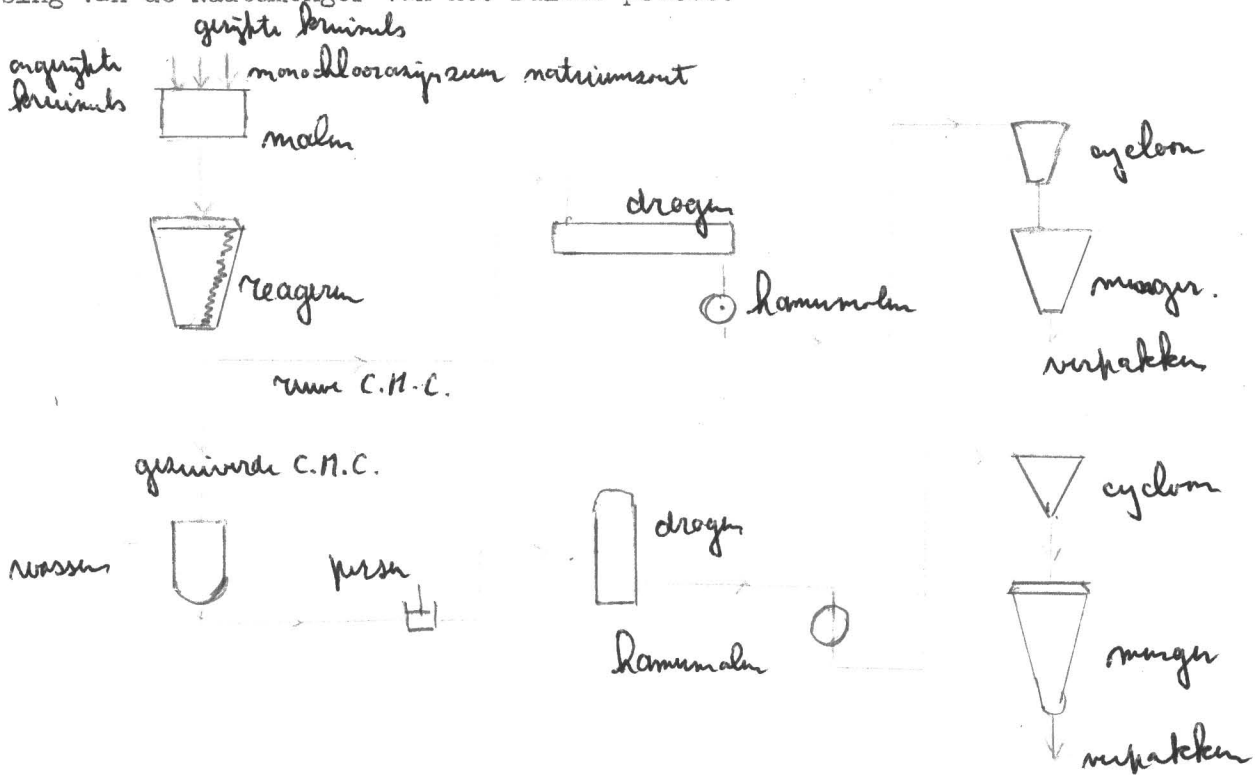
Van vrijwel alle overige procssen zijn weinig of geen gegevens gepubliceerd. Hercules Powder Co. schijnt dezelfde werkwijze te gebruiken, maar het omslachtige drenken en persen schijnt verbeterd te zijn. Men werkt hier in ieder geval nog ladingsgewijze. Deze maatschappij is de enige producent van 99%-tig zuiver C.M.C. in de Verenigde Staten.

De A.K.U. gebruikt twee verschillende processen voor de natriummarboxymethylcellulose-fabricatie, het C.M.C. kruimel-procédé en het C.M.C. cellulose - procédé. Beide processen worden streng geheim gehouden, slechts een zeer summier processchema stond te onzer beschikking.

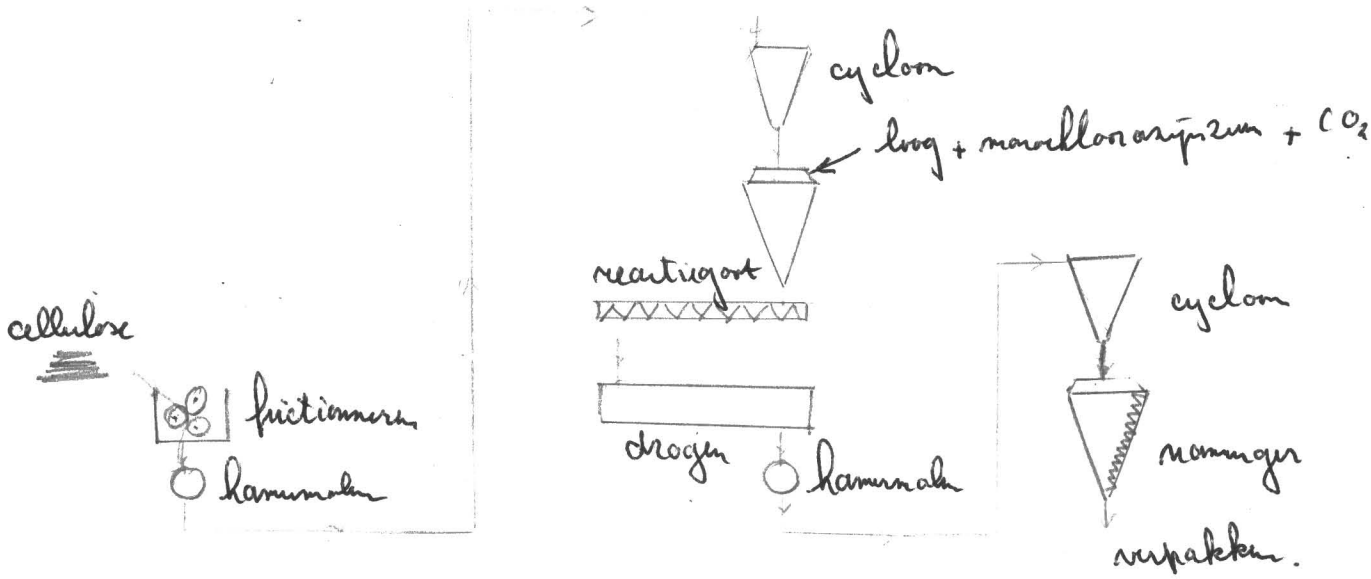
Het C.M.C. kruimel-procédé gaat waarschijnlijk,uit van alkalicellulose-kruimels, die men voor de kunstzijdefabricage gebruikt. Volgens onderstaand schema wordt deze alkalicellulose continu gefabriceerd.

Voor de eigenlijke bereiding van carboxymethylcellulose wordt een mengsel van ongerijpte kruimels, natriummonochlooracetaat en gerijpte kruimels gemalen en daarna

overgebracht in een Nautamenger. Evenals bij het Duitse proces wordt het product gedeeltelijk ongezuiverd en gedeeltelijk gezuiverd verhandeld. Opvallend is nog, dat men hier vóór het malen droogt, terwijl bij de meeste andere processen juist andersom gewerkt wordt. In feite verschilt deze werkwijze dus alleen in de toepassing van de Nautamenger van het Duitse proces.



Bij het C.M.C. celluloseprocédé wordt de cellulose met loog, natriummonochlooracetaat en kooldioxyde in een Nautamenger voorgemend, daarna door een reactiegoot gevoerd, dan gedroogd, gemalen en onzuiver verkocht.



Verder ontbreken alle gegevens over deze processen. Vooral het laatste proces lijkt interessant. Niet duidelijk is, of de reactie volledig verloop in de reactiegoot, of dat nog nagerijpt moet worden. De functie van het kooldioxyde is ook niet doorzichtig. Wel kan men in plaats van natriumhydroxyde natriumcarconaat gebruiken,maar waarom men dit gasvormig kooldioxyde gebruikt blijkt niet. Bij het te bespreken Buckey proces wordt de overmaat alkali uit het reactiemengsel geneutraliseerd met kooldioxyde, maar dit gebeurt eerst als de reactie verlopen is. Zeer belangrijk is ook, of het natriummonochlooracetaat als vaste stof, of als oplossing toegevoegd wordt. De bereiding van vast natriummonochlooracetaat uit natriumhydroxyde en monochloorazijnzuur vereist n.l. een extra bewerking, waardoor uit dat oogpunt het gebruik van een oplossing economisch is.

In (3) wordt een proces besproken, dat volledig continu gedreven wordt. Het is het procédé van de Buckey Cotton Oil Co., een dochtermaatschappij van Procter & Gamble Co. De cellulose wordt hier tijdens het hele proces in bandvorm gehouden en pas aan het eind, na droging, gemalen.

Vanaf de voedingsrol wordt de cellulosestrook bij 70° - 80° geleid door een hydrolysebad, dat 15%-tig zoutzuur bevat. De verblijftijd in dit bad is ongeveer 60 sec. Daarna wordt de overmaat zuur uit de cellulose geperst en de gehydrolyseerde en gedeeltelijk gedepolymeriseerde cellulose wordt met water drie maal gewassen. Na iedere wassing wordt het water uit de band geperst; vervolgens wordt de band om een roldroger gedroogd, waarbij het vochtgehalte tot 10 à 25 gewichtsprocenten van de droge stof wordt teruggebracht.

Aan beide zijden wordt met walsen natronloog op de gehydrolyseerde cellulose gebracht, onmiddellijk gevolgd door behandeling met monochloorazijnzuur.met een tweede stel walsen. Een laatste behandeling met natronloog brengt het alkali-gehalte op de stoechiometrische hoeveelheid.

Om het proces continu te houden, moet nu de rijptijd bekort worden. Door bij 100° te rijpen wordt deze tot 10 min. teruggebracht. Wel moet dan door een zeer hoge vochtigheid droging voorkomen worden, daar dit de substitutiegraad vermindert.

Vervolgens wordt met gasvormig kooldioxyde het alkalisch product geneutraliseerd, om geelkleuring tijdens het drogen te voorkomen. Na deze gasbehandeling passeert de band een droogwals, waar het vochtgehalte tot 3% gereduceerd wordt. Tenslotte wordt het droge product gemalen. Deze werkwijze komt voort uit de textielindustrie. In de katoennijverheid wordt op dezelfde wijze gewerkt, waarbij het katoen in bandvorm door de diverse apparaten gevoerd wordt. De productie kan behoorlijk groot zijn. Een snelheid van 0,25 m per minuut geeft een dagproductie van ca. 1 ton. Een groot voordeel is ook de geringe arbeidsintensiviteit. Bezwaarlijk is evenwel de kostbare en relatief ingewikkelde apparatuur, die veel onderhoud vergt.

Het, wat betreft apparatuur en werkwijze, meest eenvoudige proces, is een procédé ontwikkeld door de Wyandotte Chemicals Corporation (1), (4),
Allereerst wordt de omslachtige bereiding van alkalicellulose hierbij sterk vereenvoudigd. Evenals bij het C.M.C. celluloseproces van de A.K.U. wordt hierbij gemalen cellulose aan de reactor toegevoegd. Volgens (4) wordt bij dit proces gebleekte, gemalen sulfietcellulose van 40 mesh en een schijnbare dichtheid van 0,08 g. per cm^3 gebruikt. Het voordeel van deze gemalen cellulose is, dat het zwellen geen moeilijkheden oplevert. De schijnbare dichtheid mag evenwel niet lager dan 0,03 g. per cm^3 worden, daar de deeltjes dan bij bevochtiging samenballen en geen goede reactie meer mogelijk is. Bij het onderzoek is gebleken, dat de volgorde van de toevoeging van monochloorazijnzuur en natronloog immatrieel is. Dit maakt het waarschijnlijk, dat cellulose en monochloorazijnzuur inert ten opzichte van elkaar zijn. Eerst moet alkalicellulose gevormd zijn, voordat de reactie met het monochloorazijnzuur kan verlopen. De reactie tot alkalicellulose is bij kamertemperatuur een langzaam verlopende reactie en daarom is de lange rijptijd noodzakelijk.
Ook kan in plaats van natronloog natriumcarbonaat gebezigd worden.
De gemalen cellulose wordt in de loop van 3 uur door een 6 m lange roterende reactor met een diameter van 1,2 m gevoerd. Na elkaar sproeien 35%-tige natronloog en 78%-tige monochloorazijnzuur op de cellulose, terwijl deze door de reactor beweegt. Het reactiemengsel wordt,door lucht door de reactor te voeren,op 35° - 40° C. gehouden. Het product, dat ongeveer 40% vocht bevat, wordt uit de reactor in vaten van kunsthars gestort en naar de rijpkamer gevoerd. Daar wordt de reactie in 10 uur voltooid. Door de vrijkomende reactiewarmte stijgt de temperatuur tot 53° C. en daalt daarna weer. Hierna wordt het product voorgebroken, gemalen en met hete lucht gedroogd. Het is gebleken, dat verstuivingsdroging het product in de meest bruikbare physische vorm brengt. Het eindproduct bevat 5% vocht en 68% natriumcarboxymethylcellulose.
In (1) zijn betrekkelijk veel gegevens over dit proces gepubliceerd. De optimale temperatuur in de reactor blijkt 35° - 40° C. te zijn, de maximale temperatuur tijdens het rijpen 55° C. De verblijftijd in de reactor is 3 uur, de rijpperiode duurt 8 à 10 uur; in deze tijd verloopt de reactie practisch volledig. De maximale temperatuur van 55° C. wordt na 6 à 8 uur bereikt.

Men gebruikt per ton eindproduct :

0,578 ton gepoederde cellulose 5% vocht
dus 0,549 ton watervrije cellulose
0,290 ton anhydrisch monochloorazijnzuur
0,256 ton watervrije natriumhydroxyde
0,412 ton verdunningswater.

De reactie, als één hydroxylgroep per cellulosering gesubstitueerd wordt, is voor te stellen door : ?

dat wil zeggen:

162 g cellulose + 80 g natriumhydroxyde + 94,5 g monochloorazijnzuur.

Voor een substitutiegraad van 1,0 is dus de verhouding:

$$\frac{(\text{natriumhydroxyde})}{(\text{monochloorazijnzuur})} = 0{,}846$$

en

$$\frac{(\text{cellulose})}{(\text{monochloorazijnzuur})} = 2{,}024$$

Gebruikt wordt een verhouding

$$\frac{(\text{natriumhydroxyde})}{(\text{monochloorazijnzuur})} = 0{,}8333$$ dus 4,5% overmaat loog;

en

$$\frac{(\text{cellulose})}{(\text{monochloorazijnzuur})} = 1{,}892,$$ wat, indien geen nevenreacties optraden, een substitutiegraad van

$$\frac{2{,}024}{1{,}892} = 1{,}07$$ zou geven.

Technische producten hebben een substitutiegraad van maximaal 0,8. De toe te passen verhouding:

$$\frac{(\text{monochloorazijnzuur})}{(\text{cellulose})}$$ is dan 0,395.

Genomen wordt 0,528.

Dus $\frac{133}{528}$ = ca. 25% van het monochloorazijnzuur reageert niet tot natriumcarboxycellulose.

Het proces schijnt zeer gevoelig te zijn voor veranderingen in de reactieomstandigheden. Geringe wijzigingen hierin geven volgens (1) een hele reeks producten met variërende eigenschappen. Welke reactieomstandigheden gevarieerd worden en hoeveel zij veranderd worden, wordt niet vermeld, evenmin als de mate, waarin de eigenschappen veranderen.

Litteratuur fabricageprocessen:

(1) R. N. Hader, W.F. Waldeck, F.W. Smith
Ind. Eng. Chem. 44 (1932) 2803.

(2) Uhlmann
Encyklopädie der Technische Chemie 5e band 1954

(3) U.S. Patent 2,553,725. - page 172

(4) U.S. Patent 2,510,355.

Toepassingen van het carboxymethylcellulose.

Het carboxymethylcellulose heeft een wijd toepassingsgebied. Meestal wordt het gebruikt in de vorm van het natriumzout. In vele industrieën heeft het reeds zijn intrede gedaan en het is te verwachten, dat er nog meer mogelijkheden voor dit product gevonden zullen worden.

In de textielindustrie wordt het gebruik om een apprêt op de vezel aan te brengen. Veel wordt het toegepast in drukpap bij het drukken van weefsels. In de wasindustrie wordt het carboxymethylcellulose veel gebruikt als vuildrager. Het voorkomt hierbij, dat de deeltjes weer op het goed terugslaan. Waarschijnlijk heeft het carboxymethylcellulose ook een waswerking. Zeker is, dat het carboxymethylcellulose de vezel tegen vuilafzetting beschermt.

In de papierindustrie wordt het gebruikt voor de fabricage van vetvrij papier. Toevoeging van carboxymethylcellulose aan de pulp geeft vetvrij papier en dikwijls een grotere vochtbestendigheid. Tezamen met natriumsilicaat wordt de vochtdoorlaatbaarheid geringer.

Toepassing in de voedingsmiddelenindustrie vergt een product, dat gezuiverd is van alkali, natriumchloride en natriumglycolaat. Het carboxymethylcellulose wordt gebruikt in ijs, chocolademelk en in sommige kaassoorten. Voorts wordt het gebezigd voor het bestendigen van water-oliesuspensies. Het gebruik in vetvrij verpakkingsmateriaal is boven reeds vermeld. Vaak worden bevroren voedingsmiddelen omgeven met een carboxymethylcellulosefilm.

In de cosmetische- en medicinale industrie wordt veel gebruik gemaakt van de eigenschap van carboxymethylcellulose om suspensies te bestendigen. Voor de medicinale industrie is van belang, dat sommige kwaliteiten carboxymethylcellulose onoplosbaar zijn in maagzuur, zodat capsules van carboxymethylcellulose de maag kunnen passeren.

Ook in de keramische industrie wordt het carboxymethylcellulose toegepast. Het materiaal wordt gemengd met carboxymethylcellulose, natgemaakt, gevormd, en daarna gesinterd bij hoge temperatuur. Het verkregen materiaal heeft dan zeer goede electrische eigenschappen.

In de leernijverheid wordt carboxymethylcellulose, gemengd met kleurstof, als verfmiddel gebruikt. Het maakt het leer waterbestendig.

Mellicht is een zeer groot afzetgebied te vinden in de landbouw. Er zijn aanwijzingen, dat het carboxymethylcellulose de karakteristieke fysische eigenschappen van de grond kan verbeteren.

In de petroleumindustrie worden toenemende hoeveelheden carboxymethylcellulose gebruikt. Minder dan 1% toegevoegd aan boorspoeling verbetert het instellen en handhaven van de viscositeit en voorkomt verlies van water uit de spoeling.

Litteratuur: (1) C.B. Hollabaugh L.H.Burt & A.P. Walsh
Ind.Eng.Chem. 37 (1945) pg. 943
(2) R.W. Hader, W.F. Waldeck, S.W. Smith
Ind. Eng. Chem. 44 (1952) pg.2803.

HET ONTWORPEN FABRIEKSSCHEMA.

Bij het ontwerpen van het schema werden de gegevens van het Wyandotte-proces als basis genomen. Daar het proces zelfstandig gedreven wordt en dus niet als nevenbedrijf aan een kunstzijdefabriek toegevoegd is, beantwoordt het continue Wyandotte-procédé het meest aan de eisen. Het vergt weinig ingewikkelde en kostbare apparatuur en is principiëel erg eenvoudig. Het feit, dat er betrekkelijk veel gegevens over gepubliceerd zijn, maakt de beoordeling gemakkelijk.

Een bezwaar is echter, dat men uit de gegevens geen indruk krijgt van de toelaatbare marges in de reactieomstandigheden en in relative hoeveelheden materiaal. Wel wordt opgegeven, dat het proces zeer flexibel is en dat men door geringe variaties een grote verscheidenheid producten kan vervaardigen. Daar men bijreacties tussen vaste stoffen zonder meer niets kan berekenen, is men aangewezen op het experiment. Derhalve wordt de capaciteit en grootte van de installatie nagenoeg gelijk genomen aan die van de gepubliceerde, daar de invloed van vergroting of verkleining niet bekend is en verder worden de vermelde gegevens zo veel mogelijk aangehouden.

De capaciteit van de installatie is 3,2 ton / 24 uur.
Het product bestaat uit 68% natriumcarboxymethylcellulose en 5% vocht, terwijl de rest uit natriumchloride, natriumglycolaat en verbindingen met een lagermoleculairgewicht bestaat.
Uitgegaan wordt van gemalen, gebleekte sulfietpulp. De zeefmaat van de gemalen pulp is 40 mesh en de schijnbare dichtheid 0,08 g per cm^3.

Volgens (1) wordt cellulose uit hout bereid volgens zure- en alkalische kook- of ontsluitprocessen. Het bisulfietproces, dat de sulfietcellulose levert, is een zuur ontsluitingsproces. Hout wordt hierbij onder een druk van 6 - 8 atmosfeer met een waterige oplossing van calciumbisulfiet, die een overmaat zwaveldioxyde bevat, behandeld. Deze oplossing wordt gevormd in torens, waarin aan de onderzijde zwaveldioxyde, vooraf ter verwijdering van stof en zwaveltrioxyde met water gewassen, ingevoerd wordt en aan de bovenzijde water. Het zwaveldioxyde wordt b.v. door roosten van pyriet verkregen. De toren is gevuld met kalksteen.
Voordat de verkregen calciumbisulfietoplossing in het reactievat wordt gebracht, wordt de overmaat zwaveldioxyde toegevoegd. De resulterende, bruin-gekleurde vezelbrei wordt op trommels ontwaterd, en levert zo de vellen cellulose.
Het natriumhypochloriet wordt de aldus verkregen cellulose gebleekt en na droging

gemalen. De grondstof voor het proces bevat 5% vocht (2).

Materiaalbalans van het proces.

Het opzetten van een goede materiaalbalans brengt moeilijkheden met zich mede. In (2) worden de hoeveelheden gegeven, nodig voor 1 ton product. Er blijkt dan, hoewel gezegd wordt, dat alles, wat aan droge stof toegevoegd wordt, in het reactieproduct komt, dat meer dan 1 ton product verkregen wordt uit deze hoeveelheden. Aan droge stof behoort volgens deze opgave genomen te worden per kg product:

0,549 kg cellulose droog
0,290 kg monochloorazijnzuur
0,265 kg natriumhydroxyde
dit is totaal: 1,104 kg product.

$\frac{18 . 0,290}{94,5}$ = 0,053 kg water is gevormd door de zoutvorming van het monochloorazijnzuur met het natriumhydroxyde. Aan droge stof geeft dit 1,051 kg; als dit 5% vocht bevat, dan zou verkregen worden: 1,108 kg product.

Op deze wijze kan zeker geen sluitende materiaalbalans verkregen worden. Aangezien de hoeveelheid natriumglycolaat, die gevormd wordt, niet te voorspellen is, en evenmin de substitutiegraad, kunnen de relatieve hoeveelheden niet uit de reactievergelijking gehaald worden. Derhalve wordt de verhouding der hoeveelheden der reactanten genomen, zoals in (2) opgegeven wordt.

Deze verhouding is: 50,2% cellulose
26,5% monochloorazijnzuur
23,3% natriumhydroxyde.

Geproduceerd wordt 3,2 ton per 24 uur, dit is 132,4 kg product per uur met 5% vocht, dus 125,8 kg droge stof per uur. Op gegeven wordt, dat ca. 1% droge stof met de koellucht meegevoerd wordt, dus in totaal verlaat 127 kg droge stof per uur de reactor. Als er per uur, door interactie tussen het monochloorazijnzuur en het natriumhydroxyde, x kg water gevormd wordt, dan geldt:

$$(127 + x) . 0,265 . \frac{18}{94,5} = x,$$

of x is 6,75 kg water per uur.

Dus aan vaste stof wordt per uur aan de reactor toegevoegd: 133,75 kg.

Hiervan is: 67,1 kg cellulose
35,5 kg monochloorazijnzuur
31,15 kg natriumhydroxyde.
133,75 kg.

35,5 kg monochloorazijnzuur geeft 6,75 kg water.

Het monochloorazijnzuur wordt als 78%-tige oplossing toegevoerd, per uur wordt dit dus:

hot warm would feel?

Al-brass
P. brass wooden
cork.

bekleden met
glas of PVC beter <

35,5 kg monochloorazijnzuur en 10 kg water. Het natriumhydroxyde wordt als 30%-tige natronloog toegevoegd. Dit is per uur 31,15 kg natriumhydroxyde en 63 kg water. Het reactieproduct bevat dus ca. 40% vocht.

Het oplossen van het monochloorazijnzuur.

Het monochloorazijnzuur wordt dus als 78%-tige oplossing gebruikt. In een vat van ongeveer 1 m^3 wordt door een, op het vat aangebrachte trechter, 355 kg monochloorazijnzuur gestort. Daarna wordt water toegevoegd en door verwarming via de stoomspiraal wordt onder roeren het zuur opgelost. Daarna wordt het zuur door verdere verdunning op de vereiste 78%-tige sterkte gebracht. De inhoud van het vat is voldoende voor 10 uur werken; in deze tijd kan de oplossing dus goed afkoelen.

Aangezien monochloorazijnzuur roestvrij staal bij temperaturen boven 20° aantast, wordt dit vat van Hastelloy C vervaardigd. Als de oplossing op kamertemperatuur gekomen is, wordt ze afgelopen naar een tweede vat van ca. 1 m^3, dat vervaardigd is van roestvrij staal. Hieruit wordt de oplossing via een doseerpomp door een sterfilter naar de reactor gepompt. Om verstopping van de sproeier te voorkomen, is daarin een zeer fijn metaalgaasfilter aangebracht.

Het oplossen van het natriumhydroxyde.

Teneinde de, in het vaste natriumhydroxyde voorkomende verontreinigingen te verwijderen, wordt dit opgelost in een apart vat. Het oplossen gebeurt met verdunde loog, waardoor niet veel warmteontwikkeling optreedt. Daarna wordt de geconcentreerde oplossing naar één van de verdunningsvaten gevoerd, waar zij met water verdund wordt. Met een koelspiraal, die in elk dezer vaten is aangebracht, wordt de hierbij vrijkomende warmte afgevoerd. De geconcentreerde loog wordt boven de bodem van het oplosvat afgetapt; het bezinksel in het vat wordt periodiek gespuid.
Het natriumhydroxyde wordt in blokken van 300 kg, in stalen vaten verpakt, in de handel gebracht. Het vat wordt van het blok getrokken, en met een grijper wordt het blok in het oplosvat geplaatst, dat daarna gesloten wordt. De dichtheid van natriumhydroxyde is 2,13 kg per cm^3. Het blok heeft dus een diameter van 50 cm. en is 75 cm hoog. Naast het oplosvat staan de 2 verdunningsvaten; steeds wordt uit één daarvan de loog voor het proces betrokken. De inhoud dezer vaten is ongeveer 1 m^3. Via een filter wordt de loog naar de reactor gepompt. Twee van deze filters zijn aanwezig, waarvan er steeds één in bedrijf is. Voor de sproeier tenslotte is weer een fijn metaalgazen filter aangebracht.
Deze apparatuur wordt van roestvrij staal vervaardigd.

Waarom is reactor
horizontaal aangebracht?
Geen heftig van transport
van massa?

geen transport.

zie 2e
blokkenm

Het transport van de cellulose naar de reactor.

Via een elevatorsysteem wordt de cellulose naar een transportschroef gebracht, die het in een voorraadbunker stort. In deze voorraadbunker is een agitator aangebracht. Om geen hinder van stof in de fabriek te ondervinden, wordt bij het storten van de balen cellulose in de elevator de lucht afgezogen. Via een cycloon wordt de stof van de lucht gescheiden. Met dezelfde ventilator en cycloon wordt de stof uit de voorraadbunker verwijderd. Door een transportschroef met regelbare snelheid wordt de droge cellulose de reactor binnengevoerd.

De reactor.

De reactor is 6 m lang en heeft een diameter van 1,2 m. Zij roteert en maakt 16 omwentelingen per minuut. Ze is vervaardigd van roestvrij staal. In het midden van de reactor is een as aangebracht, waaraan middels kettingen een hoekijzer is opgehangen, dat langs de wand van de reactor schraapt. Dit voorkomt het koeken van de reactiemassa aan de wand van de reactor. Op de as is een thermometer aangebracht, waarop de temperatuur in de reactor, die 35° - 40° behoort te zijn, wordt afgelezen. Met koellucht wordt deze temperatuur gehandhaafd. In vochtigwarme jaargetijden is ongeveer 0,33 m^3 per sec. hiervan nodig. Deze lucht sleept ongeveer 1% van de reactanten mee. Na droging met verbrandingsgas wordt deze stof in een cycloon afgescheiden. Als ongeveer 0,07 m^3 per sec. hiervan nodig is, dan is de totale hoeveelheid lucht, welke door de cycloon gaat, 0,4 m^3 per sec. De snelheid van de lucht door de cycloon is ca. 10 m per sec. De inlaatpijp moet een oppervlak hebben van 0,04 m^2. Volgens (3) wordt nu de cycloon gedimensioneerd. Hier is $2B_c^2$ gelijk aan 0,04 m^2 (zie voor betekenis dezer symbolen de cycloonberekening hierachter). B_c is ongeveer 15 cm., dan is D_e gelijk aan 30 cm. en D_c is gelijk aan 60 cm. = L_c = Z_c.

Achter deze cycloon komt nog een pulserend stoffilter, om zeker te zijn, dat geen stof de omgeving kan bevuilden.

Het product, dat uit de reactor komt en dat ongeveer 40% vocht bevat, wordt op de aangegeven wijze via een transportschroef, in vaten van kunsthars gebracht. Deze vaten worden hierna naar een rijpkamer, waar een hoge luchtvochtigheid heerst, gevoerd, waar de reactie in ca. 9 uur voltooid wordt.

Het malen en drogen van het product.

De grove bonken reactieproduct worden voorgebroken en daarna in een slagmolen gemalen. De zeefmaat van de slagmolen is 1 mm. Door, met verbrandingsgassen van propaan opgewarmde lucht, worden de deeltjes door een ca. 15 m lange pijp omhoog gevoerd. Tijdens het verblijf in deze pijp worden de deeltjes gedroogd. Zij worden

daarna in een cycloon afgescheiden. De lucht wordt daarna via een stoffilter gespuid en het product wordt door een lange schuin opgestelde pijp naar beneden naar een geagiteerde bunker gevoerd. Hieruit wordt het, onder afzuiging om stuiven te voorkomen, dadelijk in kunstharsen vaten verpakt. Tijdens het verblijf in de neergaande pijp koelt het product weer af tot kamertemperatuur. Het product moet dadelijk verpakt worden, daar het hygroscopisch is en aan vochtige lucht gaat samenballen.

Al deze apparatuur is van normaal staal vervaardigd.

Litteratuur: (1) A.W. Schorger,
The Chemistry of cellulose and wood. 1926 pag. 387.

(2) Industrial and Eng. Chem.
A.M. Hader, A.F. Waldeck & W.Smith
44(1952) page 2803.

(3) Perry
Chemical Engineer's Handbook page 1024.

BEREKENING VAN EEN CYCLOON.

De cycloon is berekend volgens de methode van Prof. ter Linden. (1).

De volgende tabel geeft de gebruikte grootheden weer:

a_i	-	hoogte inlaat cycloon	18×10^{-2} m
b_i	-	breedte inlaat cycloon	18×10^{-2} m
r_c	-	straal cycloon	25×10^{-2} m
r_u	-	straal uitlaat	10×10^{-2} m
D_c	-	diameter cycloon	50×10^{-2} m
D_u	-	diameter uitlaat	20×10^{-2} m
L_c	-	lengte cylinder cycloon	50×10^{-2} m
Z_c	-	lengte conisch cycloon	50×10^{-2} m
w_r	-	radiale snelheid lucht in de cycloon	
w_t	-	tangentiale snelheid lucht in de cycloon	
w	-	snelheid lucht in de cycloon	
v_d	-	snelheid deeltje	
v_s	-	valsnelheid deeltje	
F	-	centripetale kracht	
C	-	centrifugale kracht	
D	-	deeltjes diameter	
$Ø_L$	-	hoeveelheid lucht per sec. door cycloon	
N_t	-	aantal wervelingen in de cycloon	
ρ_s	-	dichtheid deeltje	$2,1 \times 10^3$ kg/m^3
ρ_l	-	dichtheid lucht	0,994 kg/m^3
η_l	-	viscositeit lucht van 120° C.	23×10^{-6} kg/m sec.

De dimensies van de cycloon werden verstrekt door de afdeling Stof- en Warmtetechniek van Prof.ter Linden. Om tot de grootte van een cycloon te komen is allereerst noodzakelijk de hoeveelheid lucht te kennen,welke per sec. door de cycloon gaat.

Uit de droger komt 250 l droge lucht berekend op 20° C. Deze lucht heeft nu een temeperatuur van 120°C=248° F. en bevat 0,0306 kg water.

Nu is 250 l droge lucht van 20° C.

$\frac{273}{293} \times 0,25 \times 1,3 = 0,324$ kg.

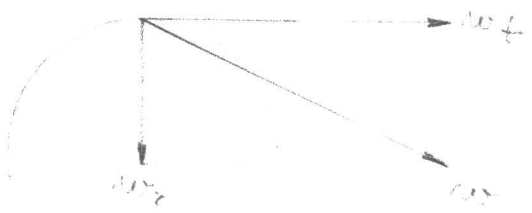
Per lb. droge lucht $\frac{0,0306}{0,324}$ = 0,094 lb. water.

Specifiek volume van 1 lb droge lucht van 248° F. = 178 cft./lb droge lucht. Verzadigde lucht van 248° F. bevat zeer veel H_2O en heeft een zeer groot specifiek volume. Dus aangenomen 1 lb lucht met 0,094 lb H_2O heeft een soortelijk volume van 178 cft. Dit is 1,108 m^3/kg, dus door de cycloon gaat $\frac{1,108}{0,324}$ = 0,340 m^3/kg

Deze luchthoeveelheid bepaalt nu een cycloon (figuur 1), welke in de tabel is gedimensioneerd. De gegeven cycloon heeft een scheidend vermogen voor

D > 18 μ van 100%
D > 9 μ van 90%
D > 5 μ van 80%
D > 3 μ van 70%.

Ook deze gegevens werden verstrekt door de afdeling van Prof. ter Linden.
Voor de berekening van een cycloon is door Rossin, Rammler en Intelmann (2) een formule opgesteld. Deze formule geeft de minimale afmetingen van het deeltje, dat nog voor 100% wordt afgescheiden. Bovengenoemde onderzoekers hebben de in de cycloon optredende luchtstromingen en de door deze luchtstromingen opgewekte krachten berekend. De door hen toegepaste werkmethode bevat echter benaderingen en aannamen.
Prof. ter Linden heeft nu getracht de cycloon twee-dimensionaal te bekijken. Hij beschouwde de z.g.n. gevaarlijke zône om de uitlaatpijp. Zowel Rossin c.s. als Prof. ter Linden nemen aan, dat de gasstroom geen vormverandering ondergaat wanneer ze de inlaatpijp verlaat.
Als eerste wordt nu gesteld, dat een deeltje, dat de cycloon juist niet verlaat, zich op een cirkel rond de uitlaat zal bevinden. Op dit deeltje, dat met een snelheid v_d op deze cirkel beweegt, werkt nu een kracht C, n.l. de centrifugale kracht. De luchtwrijving zal nu echter door zijn radiale component w_r een wrijvingskracht F opwerken, welke naar binnen is gericht (de centripetale kracht). Deze kracht is te berekenen met de wet van Stokes.



n.l. $F = 3\pi\eta D w_r$.

De centrifugale kracht $C = \frac{m v_d^2}{r}$

Dus is: $3\pi\eta D w_r = \frac{m v_d^2}{r}$

$m = \frac{\pi}{6} D^3$

dus:

$$3\pi\eta D w_r = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{D^3 \rho v_d^2}{r} \quad \text{.....} \quad (1)$$

Wordt nu de cycloon per hoogte-eenheid bekeken, (het stromingsprofiel blijft onveranderd !) dan passeert per hoogte-eenheid $\frac{\phi 1}{a_i} = \frac{0,340}{0,18} = 1,88\ m^3/sec.$

Dan is $2\pi\ r_u\ w_r = 1,88\ m^3/sec.$

waarin : $r_u = 10 \times 10^{-2}$ m.

$$w_r = \frac{1,88}{2 \times 3,14 \times 10^{-1}} = 2,95 \text{ m/sec.}$$

Ook w ter plaatse van de uitlaat is bekend.

w inlaat is $\frac{0,340}{18^2 \times 10^{-4}} = 10,45$ m/sec.

Volgens (3) is nu:

$$wr = \text{Constant.}$$

$$w_u = 2,5 \times 10,45 = 26,15 \text{ m/sec.}$$

Nu is :

$$w^2 = w_t^2 + w_r^2$$

$$w_t = \sqrt{w^2 - w_r^2}$$

$$w_t = 26,1 \text{ m/sec.}$$

$$v_s = \frac{(\rho s - \rho e)\, g\, D^2}{18\eta}$$

$$v_d = w_t - v_s = 26,1 - \frac{(\rho s - \rho)\, g\, D^2}{18\eta}$$

Hieruit volgt:

$$D^2 = \frac{18\eta\, w_r\, r_u}{\rho\, v_d^2}$$

$$D v_d = \sqrt{\frac{18 \cdot 23 \cdot 10^{-6} \cdot 2,95 \cdot 10^{-1}}{2,1 \cdot 10^3}} = 24,3 \cdot 10^{-5}.$$

$$D(w_t - v_s) = \left(26,1 - \frac{(\rho s - \rho)\, g\, D^2}{18\eta}\right) D = 24,3 \cdot 10^{-5}.$$

$$26,1\, D - 5 \cdot 10^7\, D^3 = 24,3 \cdot 10^{-5}$$

Indien $D \gtrsim 10^{-6}$, dan is de factor $5 \times 10^7\ D^3$ te verwaarlozen ten opzichte van de andere factoren, dus $26,1\ D = 24,3 \times 10^{-5}$

$$D = 9,3 \times 10^{-6}.$$

<u>Cycloonberekening volgens Perry:</u>

Door de cycloon gaat $0,34\ m^3/sec.$

De hoogte van de inlaat $a_i = r_c$ terwijl voor de breedte van de inlaat

geldt $b_i = rc/_2$, dus $a_i = 2b_i$.

Het oppervlak van de inlaat is $a_i \times b_i = 2b_i^2$.

De gassnelheid is 10 m/sec, dan is $2\,b_i^2 = \frac{Q1}{w} = \frac{0{,}34}{10} = 0{,}034\ m^2$.

$b_i = 12{,}9$ cm

$a_i = 25{,}8$ cm

dan is : $D_c = 51{,}6$ cm $\quad L_c = 51{,}6$ cm.

daar $\quad L_c = D_c = Z_c$

$D_u = 25{,}8$ cm.

De door Rossin c.s. berekende formule voor de deeltjesafmeting is nu

$$D_p = \sqrt{\frac{9\,\eta\, b_i}{\pi\, N_t\, w_t(\rho_s - \rho_l)}}\ , \qquad \rho_s \gg \rho_l$$

$$D_p = \sqrt{\frac{9 \cdot 23 \cdot 10^{-6}\ 129 \cdot 10^{-4}}{3{,}14 \cdot 2{,}5 \cdot 10 \cdot 2{,}1 \cdot 10^{-3}}} = 3{,}94 \cdot 10^{-6}\ m$$

$$= 3{,}94\ \mu.$$

Dus ook volgens Perry een zeer goede cycloon.

De berekende cycloon werkt dus zeer goed. De eisen, welke gesteld zijn voor een C.M.C. fabriek, zijn minder. Men zou, indien men de eisen minder stelde, ~~de cy-~~ cloon groter kunnen maken, waardoor de drukval kleiner wordt.
Door de uitlaat groter te maken, wordt de scheidende werking minder, n.l.

$$D^2 = \frac{i\,\varepsilon\,\eta\, w_r\, r_u}{\rho\, v_i^2}\ , \quad \text{dus } D \sim \sqrt{r_u}.$$

Indien men zeer fijne deeltjes wenst te scheiden, moet men dus van een cycloon met kleine uitlaat gebruik maken, dan echter is er een groot drukverlies. - Bij de berekende cycloon is het drukverval volgens de gegevens van het laboratorium van stoftechniek

$$\Delta p \sim \frac{i}{2}\ \frac{\rho_l}{g}\ w_i^2 \cdot 13 = 74\ mm.\ w.k.$$

In het collegedictaat van Prof.Boon (4) wordt voor de gebruikte cycloon 125 mm Hg gegeven; dit drukverlies is heel gering, dus de berekende cycloon voldoet goed.

Litteratuur: (1) Ter Linden A.J.
Proc. Inst. Mech. Eng. 160 1949

(2) Rossin, Rammler, Intelmann
~~Zeitung~~ Ver.Deutsche Ing. 76

(3) Collegedictaat Prof.H.Kramers Delft 1956

(4) Het afscheiden van deeltjes uit gassen
Prof. E.F. Boon 17 - 1 - 1955.

Individuelle Arbeit

zu Seite 45

BEREKENING DROGER.

1) Materiaalbalans droger.

Geproduceerd wordt 3,2 ton natriumcarboxymethylcellulose per uur; het product bevat 5% vocht.

Aan droge stof wordt 125,8 kg per uur geproduceerd; 5% vocht is 6,6 kg. Het product, dat naar de rijpkamer gaat, bevat 40% vocht. Daar tijdens het rijpen geen droging mag optreden, wegens verandering van de substitutiegraad, wordt aangenomen, dat het bij het verlaten van de rijpkamer nog 40% vocht bevat. Uit de rijpkamer komt dus 210 kg vochtig product per uur. Hieruit moet per uur verdampt worden 84,2 - 6,6 = 77,6 kg water.

2) Warmtebalansdroger.

Bij de berekening van de warmtebalans worden de volgende aannamen gemaakt:

(a) gedroogd wordt met 250 l droge lucht per uur. Deze lucht komt binnen met een temperatuur van 20° C. en 60% relatieve vochtigheid, d.w.z. 0,008 kg water/kg droge lucht;

(b) de temperatuur van het natriumcarboxymethylcellulose is 90° C. bij het verlaten van de droger;

(c) de temperatuur van de lucht bij het verlaten van de droger is 120° C.

(d) de gemiddelde verdampingstemperatuur is 70° C;

(e) de vaste stof heeft de soortelijke warmte van cellulose.

De benodigde warmte kan als volgt onderverdeeld worden:

Q_1 warmte per sec. vereist om de droge stof op te warmen.

Q_2 warmte per sec. vereist om het water op te warmen.

Q_3 warmte per sec. vereist om de waterdamp te verwarmen.

Q_4 warmte per sec. vereist om het water te verdampen.

Q_5 warmte nodig om de lucht te verhitten.

De warmte, nodig om de cellulose op te warmen, is:

$$Q_1 = \frac{125,8.\ (t_c - t_b).\ c_p}{3600} =$$

$$= \frac{125,8.\ (90 - 50)\ .0,25}{3600} = 0,350 \text{ kcal/sec.}$$

Soortelijke warmte cellulose $c_p = 0,25$ kcal/kg° C.

De hoeveelheid warmte, per sec. nodig om het water op te warmen, is: 84,2 kg water, waarvan 6,6 kg in het carboxymethylcellulose blijft en 77,6 kg verdampt wordt:

$$Q_2 = \frac{84,2.(70 - 50).1 + 6,6.(90 - 70).1}{3600} = 0,500 \text{ kcal/sec.}$$

De warmte per sec. nodig om de waterdamp op te warmen, :

$$Q_3 = \frac{(120 - 70).0,48 .77,6}{3600} = 0,517 \text{ kcal/sec.}$$

De soortelijke warmte van waterdamp is 0,48 kcal/kg.

De warmte per sec. nodig om het water te verdampen :

$$Q_4 = \frac{77,6.557,9}{3600} = 12,02 \text{ kcal/sec.}$$

Voor de verdampingswarmte van water geldt:

$$L = 606,5 - 0,695.t =$$

$$= 606,5 - 0,695.70 = 557,9 \text{ kcal/kg.}$$

De warmte per sec. nodig om de lucht op te warmen is:

$$Q_5 = 7,28 \text{ kcal/sec.}$$

250 l lucht van 20° C. en 60% relatieve vochtigheid moet opgewarmt worden tot 120°C.
1 l lucht van 0° en 76 cm. Hg weegt 1,293 g.
250 l lucht van 20° C. is : $250.\frac{273}{293} = 233$ l lucht 0° 76 cm. Hg.

Deze hoeveelheid lucht weegt 0,233.1,293 = 0,301 kg/sec.
De lucht bevat 0,008 kg waterdamp/kg droge lucht. Voor de soortelijke warmte van vochtige lucht geldt :

$c_p = 0,238 + 0,48\ H = 0,242$ kcal/kg °C, waarin H = gewichtshoeveelheid waterdamp per gewichtshoeveelheid droge lucht. De benodigde warmte wordt dus :

$$Q_5 = (120 - 20).0,301.\ 0,242 = 7,28 \text{ kcal/sec.}$$

De totale warmte, die per sec. nodig is, is dus:

$$Q_{tot} = 0,350 + 0,500 + 0,517 + 12,02 + 7,28 = 20,67 \text{ kcal/sec.}$$

Deze warmte wordt verkregen door het verbranden van propaan. De verbrandingswarmte van propaan is : 11 kcal/g.
Er is dus aan propaan nodig: $\frac{20,67}{11} = 1,88$ g propaan.

Deze hoeveelheid propaan geeft bij verbranding: $\frac{1,88}{44} . 4.18 = 3,08$ g waterdamp.
De uitgaande lucht bevat nu aan waterdamp: 0,0903 kg waterdamp/kg dr. lucht.
In 0,301 kg lucht reeds aanwezig 2,5 g water; per sec. verdampt 21,58 g water, daarbij komt 3,11 g water van het propaan. Totaal wordt dit 27,16 g waterdamp op 301 g droge lucht, dus 0,0903 kg waterdamp/kg droge lucht.

De soortelijke warmte van de lucht, nadat zij door de verbanding van het propaan opgewarmd is, bedraagt:

$$c_p = 0{,}233 + 0{,}48 \cdot 0{,}0091 = 0{,}247 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}.$$

Aan 0,301 kg lucht wordt 20,67 kcal afgestaan. De temperatuurstijging is dus :

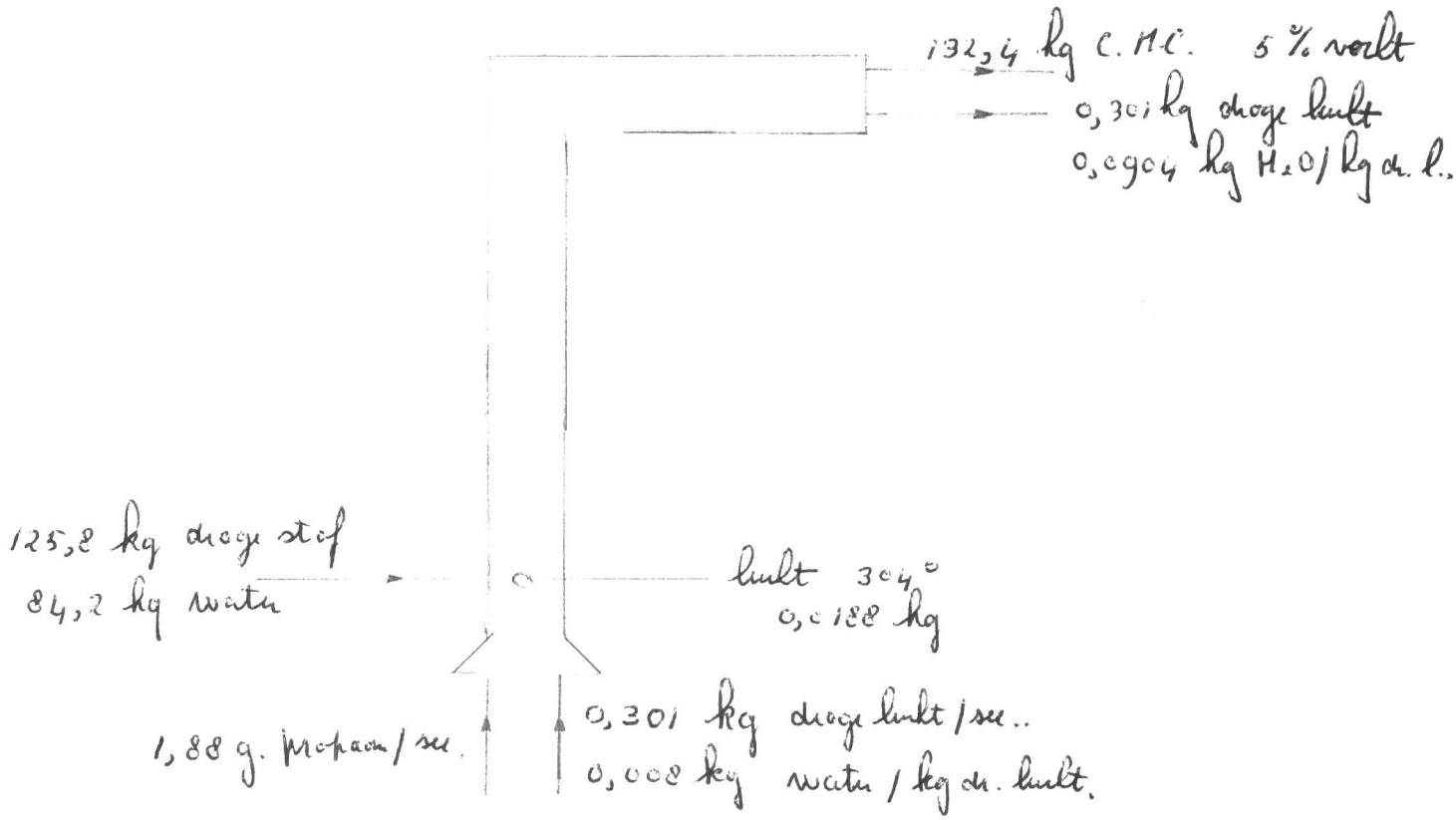
$$\frac{20{,}67}{0{,}247 \cdot 0{,}301} = 284^\circ \text{ C}.$$

De beginteperatuur van de lucht is dus: $20^\circ + 284^\circ = 304^\circ$.

De gemiddelde luchttemperatuur is dus: 212° C.

Het logarithmisch gemiddelde van het temperatuursverschil is:

$$T_{l.m.} = \frac{254 - 30}{l.n.\ \frac{254}{30}} = \frac{224}{2{,}13} = 106^\circ.$$



3) Berekening van de valsnelheid der deeltjes.

Hierbij moet een onderstelling gemaakt worden aangaande de grootte der deeltjes. De maximale zeefmaat is 1,0 mm, als gemiddelde zeefmaat wordt 0,8 mm aangenomen. Om de verandering na te gaan, die optreedt bij kleinere deeltjes, wordt de berekening ook uitgevoerd voor deeltjes met een zeefmaat van 0,4 mm. Voor de valsnelheid geldt de formule van Newton:

$$v_s = \frac{4\,(\rho_s - \rho_l) \cdot g\, D}{3\rho_l \cdot (f_D)},$$

waarin v_s - valsnelheid m/sec.

ρ_s - dichtheid vaste stof kg/m^3 - $2,1.10^3$ kg/m^3

ρ_l - dichtheid lucht kg/m^3

g - versnelling zwaartekracht m/sec.^{2} - 10 m/sec.^{2}

D - diameter deeltje m.

f_D - wrijvingsfactor

In G.G. Brown, Unit Operations, pag. 76, fig. 69, is een grafiek gegeven van (f_D), versus RE, voor gemalen galeniet en kwarts. In deze grafiek is in plaats van D, de diameter van het deeltje, de zeefmaat der deeltjes gebruikt.
Re, het getal van Reynolds, is:

$$Re = \frac{\rho_l v_s D}{\eta_l}, \quad \text{waarin } \eta_l \text{ - de viscositeit van de lucht in kg/m.sec.}$$

De gemiddelde temperatuur van de lucht is 212° C. Wegens het zeer geringe vochtgehalte van de lucht, blijkt de normale wijze van dichtheidsbepaling van vochtige lucht - lineaire interpolatie tussen de dichtheid van verzadigde lucht en die van droge lucht - onuitvoerbaar. Voor de dichtheid van de lucht, wordt daarom die van droge lucht van 212° C. genomen.

1 m^3 lucht van 0° en 76 cm Hg weegt 1,293 kg.

1 m^3 lucht van 0° is $\frac{485}{273}$ = 1,78 m^3 van 212°.

De dichtheid van deze lucht is dus: $\rho_l = \frac{1,293}{1,78} = 0,779$ kg/m^3.

In G.G. Brown, Unit Operations page 856, wordt voor de viscositeit van droge lucht bij 212° C. gevonden $\eta_l = 2,2.10^{-5}$ kg/m.sec.

De valsnelheid wordt 2,8 m/sec. gesteld; dan geldt:

$$Re = \frac{0,779.2,8.10^{-4}.8}{2,2.10^{-5}} = 79,3,$$

de grafiek geeft hiervoor (f_D) = 3,6.

Voor v_s wordt hiermede gevonden :

$$v_s = \sqrt{\frac{4.2,1.10^3.10.8.10^{-4}}{3.3,6.0,779}} = \sqrt{8} = 2,83 \text{ m/sec.}$$

Voor een deeltje met een zeefmaat van 0,4 mm, wordt als valsnelheid aangenomen:

v_s = 1,7 m/sec.

Dit geeft voor $Re = \frac{0,779.4.10^{-4}.1,7}{2,2.10^{-5}} = 14,2;$

Uit de grafiek in Brown volgt (f_D) = 5.

Dus: $v_s = \sqrt{\frac{4.2,1.10^3.10.4.10^{-4}}{3.0,779.5}} = \sqrt{2,88} = 1,7$ m/sec.

4) Berekening der warmte- en stofoverdrachtscoëfficiënten.

Voor deze berekening worden de volgende physische constanten gebruikt:

	grootheid	bron
lucht 70°	viscositeit $\eta_1 = 2,18.10^{-5}$ N/m² sec.	collegedictaat Kramers grafiek P2
lucht 212°	dichtheid $\rho_1 = 0,779$ kg/m³	zie berekening sub. 3).
	viscositeit $\eta_1 = 2,2.10^{-5}$ N/m² sec.	G.G. Brown Unit Operations pg. 586
	warmtegeleidingsvermogen $\lambda_1 = 3,6.10^{-2}$ J/m°C. sec.	collegedictaat Kramers extrapolatie grafiek P10
	soortelijke warmte $c_{p1} = 0,262$ kcal/° C. kg droge lucht	Uit: $c_p = 0,238 + 0,48$ H. H - kg water/kg dr.lucht.
	diffusiecoëfficient Diff. $= 5,2.10^{-5}$ m²/sec.	Uit collegedictaat Kramers 25° C., waterdamp door lucht: Diff. $= 25.10^{-6}$ m²/sec. Diff. (:) $T_{abs.}$ 3/2

Voor de berekening der warmte- en stofoverdrachtscoefficienten wordt aangenomen, dat de deeltjes bolvormig zijn en allen van een diameter van 0,8 mm. Om de invloed van de diameter van het deeltje te illustreren, worden deze grootheden ook voor het geval, dat alle bolvormig gedachte deeltjes een straal van 0,4 mm hebben, berekend.

Op grond van zeer vele experimenten is komen vast te staan, dat de volgende formule geldt:

$$Nu = C.Re^m \; Pr^n ,$$

$$\text{of } \frac{\alpha D}{\lambda} = C \left(\frac{\rho_1 . v . D}{\eta_1} \right)^m . \left(\frac{\eta c_p}{\lambda} \right)^n$$

waarin α - warmteoverdrachtscoefficient J/m² ° C.sec.

D - diameter deeltje m

λ - warmtegeleidingsvermogen lucht J/m° C.sec.

ρ_1 - dichtheid lucht kg/m³

η_1 - viscositeit lucht kg/m sec.

c_p - soortelijke warmte lucht J/kg°C.

m,n,C - constanten.

De stofconstanten moeten bij de gemiddelde temperatuur van de laminaire grenslaag genomen worden. Echter kunnen hiervoor, naar experimenteel gebleken is, ook de constanten van de turbulent stromende lucht genomen worden, maar dan moet men een factor $\left(\frac{\eta_b}{\eta_g}\right)^{0,14}$ vermenigvuldigd worden.

Algemeen heeft het bij gassen ggeen zin deze correctie aan te brengen. Hier wordt de correctie $\left(\frac{2,2.10^{-5}}{2,18.10^{-5}}\right)^{0,14} \backsim 1$.

Het getal van Prantl $\left(\frac{\eta c_p}{\lambda}\right)$ is voor gassen weinig temperatuursafhankelijk. Bij 1 atm. wordt in het collegedictaat van Kramers op pag. 54, 0,67 hiervoor opgegeven. Inderdaad blijkt substitutie van bovengenoemde waarden 0,67 op te leveren:

$$Pr = \frac{2,2.10^{-5}.0,262.4,2.10^{3}}{3,6.10^{-2}} = 0,67.$$

Op pag. 58 van het collegedictaat van Kramers worden voor de waarden der constanten in bovenstaande betrekking, voor stroming om bollen de volgende getallen opgegeven:

$$C = 0,70$$
$$m = 0,52$$
$$n = 0,33.$$

Deze getallen gelden voor een gebied, met iets hogere Reynoldsgetallen. Daar de berekening niet nauwkeurig uitvoerbaar is, worden deze grootheden toch gebruikt, bij gebrek aan betere gegevens.

Invullen der gegevens in de vergelijking geeft:

$$\alpha = \frac{3,6.10^{-2}.0,70}{8.10^{-4}} (79,3)^{0,52} .(0,67)^{0,33} = 250 \text{ J/m}^2\,{}^{\circ}\text{C. sec.}$$

Voor deeltjes met 0,4 mm diameter wordt gevonden:

$$\alpha = \frac{3,6.10^{-2}.0,70}{4.10^{-4}} (24,2)^{0,52} (0,67)^{0,33} = 270 \text{ J/m}^2\,{}^{\circ}\text{C.sec.}$$

De analogie van Nusselt, tussen warmteoverdracht en stofoverdracht luidt:

$$\frac{\alpha}{kc_p\rho_1} = Le^{2/3} = \left(\frac{\lambda}{c_p\rho \text{ Diff.}}\right)^{2/3},$$

waarin: α - warmteoverdrachtscoëfficient J/m^2 °C. sec.

k - stofoverdrachtscoëfficient m/sec.

c_p - soortelijke warmte lucht J/kg° C.

ρ_1 - dichtheid lucht kg/m^3

Le - kengetal van Lewis.

en voor de
conduit afgemaakt
door jullie de ?
(of Rudi die niet voor ?)

λ - warmtegeleidingsvermogen lucht J/m sec.° C.

Diff. - diffusie coëfficient m^2/sec.

Substitutie geeft: $k = \dfrac{250}{0{,}262.4{,}2.10^3.0{,}779\ (0{,}875)^{2/3}} = 0{,}346$ m/sec.

5) Berekening van de vereiste verblijftijd op grond van stofoverdracht.

Bij deze berekening is gesteld, dat de stofoverdrachtsweerstand, die de snelheid van het proces bepaalt, aan de gaszijde aanwezig is. ("De gasfilm controleert.") Het transport van het water door de vaste stof wordt dus als voldoende snel aangenomen, om de afvoer van water van het oppervlak bij te houden. Wegens de geringe straal der deeltjes, de maximale afstand, die het vocht moet afleggen, is 0,4 mm, is dit vrij plausibel.

De volgende onderstellingen worden verder nog gemaakt:

De gemiddelde verdampingstemperatuur is 70°.

Het gemiddeld vochtgehalte is 22,5%.

Van de evenwichtsspanning van de waterdamp bij 70° boven natriumcarboxymethylcellulose worden in de litteratuur geen gegevens verstrekt. Wel wordt vermeld, dat het product hygroscopisch is. In Landolt - Börnstein, 6.Auflage IV Band 1 Teil S.367, wordt voor gemerceriseerde cellulose, de relatieve vochtigheid van de lucht, als functie van het watergehalte gegeven. De hier vermelde waarden werden voor de berekening gebruikt. Bij 70° C. en een vochtgehalte van 20%, wordt een relatieve vochtigheid van de lucht van 95% opgegeven. De partiaalspanning van de waterdamp bij 70°C. is 233,7 mm Hg, dit is $\dfrac{233{,}7}{760} = 0{,}307$ atm.

Dus : $0{,}95 = \dfrac{p/1-p}{0{,}307/1-0{,}307}$. Hieruit volgt voor de partiaalspanning van de waterdamp : $p = 0{,}296$ atm.

De relatieve vochtigheid van de drogende lucht wordt tenslotte 0 gesteld.

Voor de stofoverdracht geldt nu :

$$\phi_{mol.} = A.\frac{k}{RT}.\Delta p,$$

waarin: $\phi_{mol.}$ - aantal molen water per sec.

R - molaire gasconstante - $8{,}21.10^{-5}$ $\dfrac{m^3\ atm.}{°K}$

T - absolute temperatuur. ° K.

k - stofoverdrachtscoëfficient - 0,346 m/sec.

A - oppervlak deeltje.

Δp - verschil in partiaalspanning waterdamp.

Invullen van de getalwaarden geeft:

$$\phi_m = \phi_{mol} \cdot 18 = \pi \cdot 8^2 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0{,}346}{8{,}21 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}86 \cdot 10^2} \cdot 0{,}2962 \cdot 18 =$$

$$= 9{,}29 \cdot 10^{-5} \ \frac{\text{kg.water}}{\text{sec.deeltje}}.$$

Het aanteel deeltjes, dat per sec.door de droger gaat, is:

$$N = \frac{132{,}4}{3{,}6 \cdot 10^3 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot 8^3 \cdot 10^{-12} \cdot 2{,}1 \cdot 10^3} = 6{,}53 \cdot 10^4 \ \frac{\text{deeltjes}}{\text{sec.}}$$

(Per sec. $\frac{132{,}4}{3600}$ kg product, dichtheid $2{,}1 \cdot 10^3$ kg/m^3, volumendeeltje $\frac{\pi}{6} \cdot 8^3 \cdot 10^{-12}$).

Per sec. moet er verdampen: $\frac{77{,}6}{3600}$ kg water.

Dus per deeltje moet er verdampen: $\frac{77{,}6}{3{,}6 \cdot 10^3 \cdot 6{,}53 \cdot 10^4} = 3{,}3 \cdot 10^{-7}$ kg.water/deeltje.

Voor de verblijftijd volgt hieruit:

$$\tau = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-7}}{9{,}29 \cdot 10^{-5}} = 3{,}56 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$$ Dus een zeer geringe contacttijd.

6) Berekening van de vereiste verblijftijd op grond van warmteoverdracht.

$$\phi_W = A \, \alpha \, . \, \Delta T_{l.m.},$$

waarin ϕ_W - warmtestroom in J/sec.

A - oppervlak deeltje. m^2

α - warmteoverdrachtscoëfficient J/m^2 sec.graad C.

$\Delta T_{l.m.}$ - log. gemiddelde van het temperatuursverschil.

$$\phi_W = \pi \, 8^2 \cdot 10^{-8} \cdot 250 \cdot 105{,}8 = 5{,}32 \cdot 10^{-2} \text{ J/sec. deeltje.}$$

Aan warmte moet per sec. worden overgedragen:

$$Q_1 + Q_2 + Q_4 = 0{,}350 + 0{,}500 + 12{,}02 = 12{,}87 \text{ kcal.}$$

Dus per deeltje moet worden overgedragen: $\frac{4{,}2 \cdot 10^3 \cdot 12{,}87}{6{,}53 \cdot 10^4} = 0{,}826 \ \frac{\text{J}}{\text{deeltje.}}$

Dit eist een verblijftijd van: $\tau = \frac{0{,}826}{5{,}32 \cdot 10^{-2}} = 15{,}5$ sec.

Als alle deeltjes een diameter van 0,4 mm hebben, dan wordt het aantal deeltjes per sec.:

$$\frac{132{,}4}{3{,}6 \cdot 10^3 \ \frac{\pi}{6} \ 6{,}4 \cdot 10^{-11} \ \cdot 2{,}1 \cdot 10^3} = 1{,}644 \cdot 10^6 \text{ deeltjes per sec.}$$

Ca 50%
volgens alle
geldende verdelingswetten

$$\phi_{v} = \pi . 1,6.10^{-7} . 270 . 105,8 = 1,434.10^{-2} \text{ J/sec. deeltje.}$$

Per deeltje aan warmte over te dragen: $\dfrac{12,56 . 4,2.10^{3}}{1,644 . 10^{6}} = 3,21.10^{-2}$ J/deeltje.

De verblijftijd wordt dus:

$$\tau = \frac{3,21.10^{-2}}{1,434.10^{-2}} = 2,24 \text{ sec.}$$ Hier is dus een aanmerklijk kleinere verblijftijd vereist.

7) Berekening van de lengte en de diameter van de pijp, waarin gedroogd wordt.

Daar door een zeef, met een maaswijdte van 1 mm gemalen wordt, wordt aangenomen, dat vrijwel alle deeltjes een diameter van 0,8 mm hebben en een verwaarloosbar kleine hoeveelheid, een diameter, die merkbaar kleiner is.

Voor de lengte van de pijp wordt 15 m genomen. De vereiste snelheid der deeltjes is dan: $\dfrac{15}{15,5}$ = ca. 1 m/sec.

De snelheid van het gas t.o.v. de pijp wordt dan:

(valsnelheid deeltje + snelheid deeltjes) = (2,8 + 1) = 3,8 m/sec.

Dit bepaalde diameter van de pijp op 37,9 cm. Dit volgt uit:

$$3,8 \frac{\pi}{4} D^{2} = 0,234.$$

$$D = \sqrt{\frac{4.0,234}{\pi . 3,8}} = 3,79.10^{-1} \text{ m.}$$

Dus de pijp is 15 m lang en heeft een diameter van 37,9 cm.

8) Discussie

De verblijftijden, berekend op grond van stofoverdracht en die, op grond van warmteoverdracht, lopen sterk uiteen. Dit wordt veroorzaakt door het feit, dat bij het middelen een lineaire afval van de temperatuur met de hoogte in de pijp is aangenomen en een lineaire afname van het vochtgehalte. Zeker zal dit in werkelijkheid niet het geval zijn.

Voor een juiste berekening moet de pijp insegmenten verdeeld worden, en voor ieder segment moet een warmtebalans opgesteld worden. Hierbij moeten voor ieder segment de overdrachtscoëfficienten berekend worden, daar de luchtsnelheid en de dichtheid van de lucht veranderen. Integratie, eventueel grafisch, zou dan een juiste waarde voor de verblijftijd opleveren.

Zinvol is een dergelijke, uiterst moeizame berekening niet, daar veel gebruikte grootheden niet nauwkeurig of zelfs helemaal niet bekend zijn en daarom aangenomen moesten worden. Met name de variatie in de deeltjesgrootte en de verdeling over de diverse diameters is volledig onbekend en dit geeft belangrijke verschillen.

Wel kan gezegd worden, dat de orde van grootte in ieder geval redelijk is, en dat door de luchthoeveelheid te variëren de gewenste mate van droging goed ingesteld kan worden.