



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 68870**

C (45) Patentti myönnetty 11 11 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 D 21 C 9/10

(21) Patentihakemus — Patentansökning	811942
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	22.06.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	22.06.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	27.02.82
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkalsun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	26.08.80
Ruotsi-Sverige(SE) 8005959-5 Toteennäytetty- Styrkt	

- (71) Kamyrt Aktiebolag, Verkstadsgatan 10, Karlstad, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Åke Backlund, Karlstad, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Leitzinger Oy
(54) Menetelmä kemikaalien säätämiseksi kaasukäsittelyssä - Förfarande för kemikalierreglering vid behandling med gas

(57) Tiivistelmä

Menetelmä nestemäisen tai suspendoidun aineen kaasukäsittelyssä lisätyn kaasumäärän säätämiseksi siten, että saadaan haluttu käsittelytulos, jolloin lisätty kaasumäärä säädetään kaasun kulutuksen mukaisesti, joka puolestaan käsittelyn aikana määritetään mittaamalla aineen tiheydenmuutos. Keksintöä käytetään esimerkiksi käsiteltäessä massaa hapella tai happea sisältävällä kaasulla.

(57) Sammandrag

Förfarande vid gasbehandling av substans i flytande eller suspenderad form för reglering av tillförd gasmängd, så att önskat behandlingsresultat uppnås, varvid den tillförda gasmängden regleras med ledning av gasförbrukningen, vilken under behandlingen bestämmes medelst mätning av substansens densitetsändring. Förfarandet används t ex i samband med behandling av massa med syre eller en syre innehållande gas.

Menetelmä kemikaalien säätämiseksi kaasukäsittelyssä.
- Förfarande för kemikalieredning vid behandling med gas.

Esillä olevan keksinnön kohteena on nestemäisessä tai suspendoidussa muodossa olevan aineen kaasukäsittely, erityisesti nesteeseen suspendoiduista selluloosakuiduista koostuvan massan käsittely, jolloin kysymykseen tulee esimerkiksi massan käsittely hapella tai happea sisältävällä kaasulla massan valkaisemiseksi tai ligniinin poistamiseksi.

Tavallisessa suurkonsistenssihappikaasuvalkaisussa, eli konsistenssin ollessa noin alueella 20 - 30 %, säädetään ligniinin poistoastetta eli nk. kappalukua pääasiallisesti vaihtelemalla NaOH:n (OH-konsentraatio) lisäystä. Valkaisemattoman massan kappaluku todetaan ja NaOH:n lisäystä muutetaan noin 1 kg:lla NaOH tonnia ilma-kuivaa massaa (ADMT) kohti kunkin halutun "delta" kappaluvun aikaansaamiseksi. Happikaasun lämpötila ja osittaispaine pidetään normaalisti vakiona. Suurkonsistenssihappikaasuvalkaisussa pidetään aina riittävän suuri määrä happea saatavissa niin kauan kun käsittelyastian paine ja reaktorikaasun happimäärä pidetään kutakuinkin vakiona.

Keskikonsistenssimassan jatkuvassa happivalkaisussa, kun massan konsistenssi on välillä 5 ja 15 %, määritellään käytettävissä oleva happi siitä happimäärästä, jota koko ajan lisätään massatonna kohti. Mikäli hapenkulutus kasvaa johtuen kyseisen pesun suuremmista pesuhäviöistä tai suuremmasta kappaluvusta, voi hapenpuutetta esiintyä reaktion lopussa, josta seuraa liian vähäinen ligniinin poistuminen eli liian suuri kappaluku valmiiksi käsitellyssä massassa. Kappaluvun tehokkaan säädön tai ohjauksen varmistamiseksi on tästä syystä tärkeätä se, että hapen lisäys voidaan säätää automaattisesti käsittelyn aikana pääasiallisesti pesuhäviöiden ja valkaisemattoman massan kappaluvun muutosten kompensoimiseksi. Esillä olevan keksinnön tar-

koituksena on ratkaista tämä ongelma yksinkertaisesti ja tehokkaasti. Oheisista patenttivaatimuksista selviää se, mitä keksinnöllä halutaan suojata.

Keksintö perustuu siihen havaintoon, että massalla täyte-tyssä astiassa, johon massa on sekoitettu happikaasua, paine laskee happikaasun kuluessa. Käyttämällä hyväksi tätä havaintoa on käytännöllisin yrityksin onnistuttu saavuttamaan yksinkertainen menetelmä hapen kulutuksen mittaamiseksi jatkuvasti toimivassa valkaisu- tai ligniinipoistomenetelmässä teollisessa mittakaavassa. Tällöin on kokeellisesti osoitettu, että alunperin hyvin sekoitetusta happimäärästä, joka vastasi 28 kg/tonni abs kuivaa massaa (kg/BDMT), oli jäljellä seuraavat määrät massan oltua 0 - 40 minuuttia suljetussa astiassa samanaikaisesti, kun paine laski seuraavan taulukon mukaisesti:

Jäljellä oleva O₂

Aika, min.	%	kg/BDMT	Paine, kp/cm ²
0	100	28	5,8
1	70,7	19,8	4,4
2	56,4	15,8	3,5
3	46,8	13,1	3,1
4	40,7	11,4	2,9
5	35,0	9,8	2,1
10	17,9	5,0	1,3
20	13,2	3,7	0,8
30	8,2	2,3	0,5
40	3,6	1,0	0,4

Valkaistaessa massaa happikaasulla normaalissa käytössä teollisuudessa syötetään keskimääräistä konsistenssia olevaan massaan hyvin sekoitettua happikaasua siten, että kaasu on pieninä kuplina ja mahdollisesti syötetään

myös muita kemikaaleja jatkuvana virtana reaktiosäiliön toiseen päähän, jossa ylläpidetään käytännöllisesti katsoen vakio paine. Lämpötila on normaalisti yli 80°C ja voi olla esimerkiksi 95 - 120°C. Säiliön toisesta päästä massa johdetaan jännityksenpoistosykloniin tai johonkin muuhun käsittelylaitteeseen. Johtuen siitä, että paine säiliössä pidetään vakiona, vastaa yllä todettua massan kaasukulutusta kuplien tilavuuden väheneminen, mikä puolestaan merkitsee sitä, että reaktion aikana massan ja sen kaasukuplien tiheys suurenee.

Käyttämällä lähtökohtana yllä olevassa taulukossa esitettyä jäljellä olevaa happikaasupainetta ja edellyttäen, että työpaine on absoluuttisesti 8 baria, saadaan 105°C:ssa 1,3 barin höyrynpaine ja käyttämällä kaasulakia $p \times v = n \times R \times T$, jossa $p = 6,7$ baria, $n = \frac{q}{32}$ ja q on

O₂:n määrä kg:na, jolloin $v = q \times 0,14 \text{ m}^3$. Tällöin voidaan muodostaa seuraava taulukko:

Aika, min.	Kaasun tilavuus, m ³	Kokonais-tilavuus, m ³	Tiheys, kg/m ³
0	3,92	14,06	0,71
1	2,77	12,91	0,77
2	2,21	12,35	0,81
3	1,83	11,97	0,84
4	1,60	11,73	0,85
5	1,37	11,51	0,87
10	0,70	10,84	0,92
20	0,52	10,65	0,94
30	0,32	10,46	0,96
40	0,14	10,28	0,97

Tällöin on lähdetty 1 tonnista absoluuttisen kuivaa massaa, joka on laimennettu 10 %:iin, jolloin:

Nestettä	9,0 tonnia,	tiheys 0,95,	tilavuus 9,47 m ³
Massaa	1,0 tonnia,	tiheys 1,50,	tilavuus <u>0,66 m³</u>
		Kokonaistilavuus	10,14 m ³

Varsinaisessa käytössä voidaan kaasun kulutus määritellä mittaamalla massan tiheys jonakin hetkenä sen jälkeen, kun kaasu on sekoitettu massaan ja jaettu pieniksi kupliksi. Samanaikaisesti mitataan massan paine ja lämpötila, jonka jälkeen kaasun kulutus esiintyy erona kyseisenä ajankohtana suoritettun lisäyksen ja lasketun jäljellä olevan kaasun välillä. Tästä syystä säädetään tämän jälkeen kaasun lisäys massaan ottamalla huomioon haluttu lopullinen käsittelytulos. Parempi säätömahdollisuus saadaan aikaan mittaamalla tiheys ja laskemalla jäljellä oleva kaasupitoisuus useina hetkinä lisäyksen jälkeen. Kulutusta voidaan myös verrata kahden tai useamman tällaisen ajankohdan välillä ja tällä tavoin saada kuva reaktion kulusta käsittelyaikana. Sen sijaan, että mitataan tiheys tiettyinä hetkenä, voi käytännössä olla edullista laskea keskimääräinen tiheys yhtenä tai useana lyhyenä ajanjaksona.

Itse tiheysarvot voidaan mitata tai laskea monin eri tavoin, joista keksinnön mukaisesti edullinen tapa on määrittää tiheys mittaamalla staattisen paineen ero eri mittauspisteiden välillä. Koska varsinaisessa käytössä käsittely tapahtuu tavallisesti pystysuuntaisissa astioissa, on erityisesti käytännöllistä mitata paine-ero dp-kennojen avulla astian eri korkeustasojen välillä. Mikäli massa ei sisällä kaasua, pitäisi tiheyden olla normaali kysymyksessä olevalle massalle, mutta mikäli massa sisältää tietyn määrän kaasua tietyssä korkeustasossa reaktoriastiassa, muuttuu tiheys samanaikaisesti, kun kahden tason välinen paine-ero muuttuu, koska kaasua kuluu ja tilavuus pienenee. Mikäli ei valita painetta tiheyserojen määrittämiseksi, voidaan ne määrittää tunnetuilla laitteilla, jotka käyttävät radioaktiivista säteilyä, esimerkiksi gammasäteilyä käyttävällä laitteella. Kolmantena vaihtoehtona

voidaan mainita mahdollisuus mitata massan keskimääräinen kaasupitoisuus reaktoriastian ja sen sisällön jatkuvalla punnitsemisella ja lisäksi saadaan tiedot siitä, miten keskimääräinen pitoisuus eri kaasulisäyksillä on muuttunut.

Valitaanpa mikä järjestelmä tahansa, on tarkoituksena voida säätää kaasulisäys siten, että poistuessaan reaktio-astiasta on massa saanut toivotun käsittelyasteen. Massan tapauksessa on siis kappaluvulla hallitseva asema. Koska jatkuva käsittely on edullinen, voidaan keksintöä kuvatulla tavalla käyttää erittäin hyvin järjestelmässä, jossa massa saatetaan pumpun tai edessä olevassa käsittelyvaiheessa, esimerkiksi jatkuvassa keittimessä olevalla korkeammalla paineella virtaamaan halutulla nopeudella reaktioastian läpi. Tiheysmittaukset ja kaasusäätö pitää säätää ottaen huomioon läpivirtausnopeus samoinkuin reaktion varsinainen paine ja lämpötila.

Esimerkki osoittaa, että käyttämällä itsessään tunnettuja fyysisiä periaatteita voidaan yksinkertaisella tavalla ratkaista säätöongelma käsiteltäessä massaa erityisesti happikaasulla, mutta on selvää, että pääasiallisesti samaa menetelmää voidaan edullisesti käyttää muidenkin nestemäisten tai suspendoitujen aineiden kaasukäsittelyssä, jolloin on kysymyksessä aineen käsittely kaasulla, joka sekoitetaan mukaan ja jota kuluu tietyllä nopeudella reaktion aikana. Tästä syystä keksintö ei rajoitu yllä esitettyyn edulliseen käyttöön, vaan sitä voidaan vaihdella seuraavien patenttivaatimusten rajoissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä jäännöskaasupitoisuuden jatkuvaksi määrittämiseksi pääasiallisesti tasaisessa tilavuusvirrassa liikkuvan, nestemäärässä tai suspendoidussa muodossa olevan aineen, erityisesti nesteeseen suspendoiduista selluloosakuiduista muodostuvan massan kaasukäsittelyssä jolloin käsittelyn aikana määrittelemällä kulunut kaasumäärä säädetään tuodun ja pieniksi kupliksi hienojaetun kaasun määrä siten, että saadaan haluttu käsittelytulos, t u n n e t t u siitä, että
- a) aineen tiheys mitataan ainakin yhdessä ajankohdassa tai aineen keskimääräinen tiheys mitataan ainakin yhden ajanjakson aikana,
 - b) mitataan aineen lämpötila ja paine, jotka vastaavat kohdassa a) mitattua tiheyttä,
 - c) lasketaan aineen jäännöskaasupitoisuus vastaavassa ajankohdassa tai ajanjaksona kohtien a) ja b) mittausten mukaisesti.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aine kulkee olennaisesti pystysuoran ja olennaisesti yli ilmakehän olevalla vakioaineella ja yli 80°C lämpötilalla toimivan astian läpi, jonka toiseen päähän syötetään jatkuvasti jakautunutta kaasua sisältävää ainetta ja jonka toisesta päästä mahdollista jäännöskaasua sisältävä aine poistuu jatkuvasti astiasta.
3. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tiheysarvot säädetään astian läpi tapahtuvan aineen läpivirtausnopeuden mahdollisten muutosten mukaisesti.
4. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä määrin kuin sitä ei pumpata astiaan massa painetaan astian läpi kyseisessä käsittelyvaiheessa, esimer-

kiksi jatkuvassa keittimessä esiintyvällä suuremmalla paineella.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 2 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aineen tiheydenmuutos mitataan astian kahden tai useamman korkeustason välisen staattisen paine-eron avulla.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 2 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aineen tiehys mitataan radioaktiivisuutta hyväkseen käytettävällä mittausmenetelmällä.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 2 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aineen keskimääräinen tiheys astiassa mitataan punnitsemalla reaktioastia sisältöineen.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aineen muodostaa massa, jonka konsentraatio on noin 5 - 15 % ja että kaasu on happea tai happipitoista kaasua.

Patentkrav

1. Förfarande för kontinuerlig bestämning av restgashalt vid gasbehandling av en i ett huvudsakligen jämnt volymflöde rörlig substans i flytande eller suspenderad form, speciellt av en massa bestående av cellulosafiber suspenderade i vätska, varvid under behandlingen medelst bestämning av förbrukad gasmängd mängden tillförd och till små bubblor finfördelad gas regleras så, att önskat behandlingsresultat uppnås, k ä n n e t e c k n a t av att

- a) man mäter substansens densitet vid minst en tidpunkt eller genomsnittliga densiteten under minst en tidsperiod,
- b) man mäter substansens temperatur och tryck svarande mot densiteten mätt enligt a),
- c) man beräknar substansens restgashalt vid respektive tidpunkt eller tidsperiod med ledning av mätningarna enligt a) och b).

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att substansen rör sig genom ett huvudsakligen vertikalt och vid huvudsakligen konstant överatmosfäriskt tryck och temperatur över 80°C arbetande kärl, till vars ena ände substansen med fördelad gas kontinuerligt inmatas och från vars andra ände substansen med eventuellt restgas kontinuerligt lämnar kärlet.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att densitetsvärdena justeras med avseende på eventuella variationer i substansens genomströmningshastighet i kärlet.

4. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att massa, i den mån den inte pumpas in i kärlet, tryckes genom kärlet medelst ett högre tryck i ett föreliggande behandlingssteg, t ex i en kontinuerlig kokare.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 2 - 4, k ä n n e -
t e c k n a t av att substansens densitetsändring mäts medelst
statisk tryckskillnad mellan två eller flera nivåer i kärlet.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 2 - 4, k ä n n e -
t e c k n a t av att substansens densitet mäts medelst en
mätmetod utnyttjande radioaktivitet.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 2 - 4, k ä n n e -
t e c k n a t av att substansens genomsnittliga densitet
i kärlet mäts genom vägning av reaktionskärlet med innehåll.

8. Förfarande enligt något av föregående patentkrav,
k ä n n e t e c k n a t av att substansen utgöres av massa
av ca 5 - 15 % koncentration och att gasen är syre eller en
syre innehållande gas.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 745 065 (D 21 C 7/16).