



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 61053  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT**

C (45) Patentti myönnetty 10 05 1982  
Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> D 21 C 9/02

**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

|  |          |
|--|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansökning  | 771167   |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag  | 13.04.77 |
| (23) Alkupäivä — Giltighetsdag   | 13.04.77 |
| (41) Tulut julkaiksi — Blivit offentlig  | 15.10.77 |
| (44) Nähtävöklapanon ja kuuljulkalaun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 29.01.82 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet   | 14.04.76 |

Ruotsi-Sverige(SE) 7604431-2

(71) Mo och Domsjö Aktiebolag, Fack, S-891 01 Örnsköldsvik 1, Ruotsi-Sverige(SE)

(72) Per Axel Rune Hillström, Dömsjö, Lars Georg Norehall, Örnsköldsvik, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä suspensionesteen lisäyksen säätämiseksi suspensioiden jatkuvassa pesussa - Förfarande för att reglera tillsatsen av suspensionsvätska vid kontinuerlig tvättning av suspensioner

Tämä keksintö koskee suspensioiden jatkuvaa pesua. Suspensiolla tarkoitetaan kiinteän materiaalin lietetttä nesteessä, pääasiassa vedessä. Kiinteä aine voi olla laadultaan ja muodoltaan vaihteleva, mutta keksintö soveltuu erityisesti kuitususpensioiden ja tällöin etupäässä selluloosamassan jatkuvaan pesuun, joka massa on valmistettu jollakin tunnetuista valmistusmenetelmistä. Esimerkkeinä selluloosamassasta voidaan mainita sulfiitti-, sulfaatti-, kemiallismekaaninen, puolikemiallinen ja mekaaninen massa.

Syitä selluloosamassan pesuun keiton jälkeen on useita. Eräs syy on, että massan on oltava suhteellisen puhdas epäpuhtauksista, ennenkuin se viedään edelleen myöhempiin käsittelyvaiheisiin, esimerkiksi valkaisuun. Ellei massaa kokonaan tai osittain vapauteta epäpuhtauksista keiton jälkeen, on seurauksena, että valkaisusta tulee sekä tehoton (ts. se antaa massalle huonon valkoisuuden) että kallis, koska myös epäpuhtaudet kuluttavat valkaisuaainetta. Ne epäpuhtaudet, joita

massassa on keiton jälkeen, ovat osittain keittokemikaaleja ja osittain keiton aikana puusta liuennutta orgaanista ainetta. Epäpuhtaudet ovat liuenneina massaa seuraavaan nesteeseen. Muita syitä massan pesuun ovat osittain se, että halutaan saada talteen keittokemikaalit, ja osittain se, että keittojätelipeässä olevan orgaanisen materiaalin lämpösisältö halutaan hyödyntää. Tämän vuoksi keittojätelipeä (tai mustalipeä kuten sitä myös kutsutaan) ensin haihdutetaan tarkoituksena nostaa sen kuiva-ainepitoisuutta niin, että se voidaan sen jälkeen polttaa kattilassa. Poltossa saadaan lämpöä sekä polttojännös, jota kutsutaan sulatteenksi. Tämä sulate koostuu epäorgaanisesta materiaalista, josta sitten valmistetaan uutta keittolipeää. Keittolipeä koostuu veden lisäksi näin ollen osaksi orgaanisesta ja osaksi epäorgaanisesta materiaalista. Usein ilmoitetaan, että keittojätelipeällä on tietty kuiva-ainepitoisuus, joka on sama kuin orgaanisen ja epäorgaanisen aineen määrä jaettuna keittojätelipeän kokonaismäärällä.

Selluloosamassan pesusysteemiä kuvattaessa käytetään tiettyjä käsitteitä, jotka määritellään alla.

#### Laimentamaton käytetty mustalipeä:

Neste, joka on massan mukana keittimessä keiton lopussa. Tämä neste sisältää panostettuja keittokemikaaleja ja hakkeesta liuennutta orgaanista ainetta.

#### Talteen saatu lipeä:

Se neste, joka saadaan massan pesun jälkeen ja sisältää laimentamattomasta käytetystä mustalipeästä takaisin saatua kuiva-ainetta. Tämä lipeä saatetaan haihdutukseen ja sitä kutsutaan myös ohutlipeäksi. Haihdutuksen jälkeen lipeää nimitetään väkevöidyksi lipeäliuokseksi.

#### Pesuhäviö:

Se määrä laimentamatonta käytettyä mustalipeää, joka seuraa valmiiksi pestyä massaa ulos pesusysteemistä. Pesuhäviö ilmoitetaan sulfaattitehtaissa usein yksikköinä kg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /ton massaa. Sulfiittitehtaissa ilmoitetaan pesuhäviö yksiköissä kg  $\text{Na}_2\text{O}$  tai  $\text{MgO}$ /ton massaa riippuen siitä liuotusnesteessä olevasta emäksestä, jota kyseessä oleva tehdas käyttää. Sulfiittitehtaissa ilmoitetaan pesuhäviö myös kuiva-aineen, ts. epäorgaanisen ja orgaanisen aineen kokonaishäviönä. Pesuhäviö voidaan myös ilmoittaa BOD<sub>7</sub>- tai COD-häviönä. BOD<sub>7</sub> (joka

voidaan mitata analyysimenetelmän SCAN-W 5:71 mukaisesti) on lyhennys sanonnasta "Biochemical oxygen demand", ts. biokemiallinen hapen kulutus. Tällä määrityksellä saadaan tietoa siitä, kuinka paljon happea =  $O_2$  pesuhäviö (orgaaninen osa) kuluttaa tai käyttää laskettaessa se vesistöön, 7 vuorokauden aikana  $20^{\circ}C$ :n lämpötilassa biokemiallista tietä mitattuna. Samaan tapaan COD on lyhennys sanonnasta "Chemical oxygen demand", ts. kemiallinen hapenkulutus. Tällä määrityksellä saadaan tietoa siitä, kuinka paljon happea =  $O_2$  pesuhäviö (orgaaninen osa ja osa epäorgaanisesta aineesta) kuluttaa laskettaessa se vesistöön, mitattuna kemiallista tietä. Yllä olevasta ilmenee, että pesuhäviökäsite vaihtelee riippuen siitä, mitä halutaan sen kuvaavan. Pesuhäviön suuruus on kuitenkin riippumatta siitä, missä muodossa se ilmoitetaan, suora mitta pesusysteemin tehokkuudesta.

#### Laimennus:

Talteen saadun lipeän ja laimentamattoman käytetyn mustalipeän välinen erotus, ts. se nestemäärä laimentamattoman käytetyn mustalipeän lisäksi, joka lisätään halutun pesutuloksen saavuttamiseksi. Laimennus ilmoitetaan useimmiten yksiköissä ton nestettä/ton massaa.

Selluloosamassan pesu tapahtuu yhdessä tai useammassa vaiheessa, tavallisesti useassa. Jos massa pestään useassa vaiheessa, se tapahtuu peräkkäin vastavirtaperiaatteen mukaisesti, mikä merkitsee, että pesuneste (useimmiten puhdas vesi) syötetään massaan viimeisistä sarjaan kytketyistä pesulaitteista. Pesuneste ja läpipesty kuiva-aine ajetaan sen jälkeen säilytyastiaan, minkä jälkeen neste pumpataan viimeistä edelliseen pesulaitteeseen jne.

Riippumatta pesumenetelmästä halutaan saada mahdollisimman pieni pesuhäviö mahdollisimman pienellä laimennuksella. Mitä pienempi pesuhäviö on sitä puhtaampaa massaa saadaan ja sitä enemmän niin hyvin keittokemikaaleja kuin orgaanista ainettakin saadaan talteen. Syy siihen, että halutaan mahdollisimman pientä laimennusta on, että mitä suurempi on talteen saadun lipeän tilavuus, sitä enemmän energiaa (höyryä) kuluu ohutlipeän haihdutuksessa.

Tähän saakka ei kuitenkaan ole esitetty yhtään käytännössä toimivaa menetelmää määrittää pesuhäviöitä jatkuvasti ja tehdä siten mahdolliseksi säätää sitä varmallalla tavalla. Normaalina on, että selluloosa-tehtaissa tehdään pistokokeita, ts. otetaan käsin näyte massasuspension

siosta sen poistuessa pesulaitoksesta ja jätetään näyte laboratorioon, jossa suspensionesteen sisältämä liuennut orgaaninen ja/tai epäorgaaninen materiaali määritetään. Näytteen otto massasuspensiosta tapahtuu tavallisesti liittyen siihen, että massasuspensio juuri poistuu viimeisestä pesusuodattimesta, joka on tavallisimmin esiintyvä pesulaite. Massasuspension kuiva-ainepitoisuus on tällöin 10-15 %, mikä merkitsee, että massasuspensio on massaradan muodossa, josta massa näyte voidaan ottaa. Massanäytteestä puristetaan suspensioneste pois ja sen sisältämä liuennut epäorgaaninen materiaali määritetään tavallisesti analyysimenetelmän SCAN-C 30:73 mukaisesti. Tämä analyysimenetelmä lähtee siitä, että määritetään näytteessä oleva natriumin määrä ja se on näin ollen ensisijaisesti käyttökelpoinen sellaisissa selluloosaprosesseissa, joissa käytetään natriumia (Na) emäksenä. (Selluloosatehtaissa, joissa käytetään jotakin muuta emästä, esimerkiksi kalsiumia tai magnesiumia, on analyysimenetelmää muutettava sikäli, että natriumin sijasta määritetään kyseessä oleva emäs). Pesuhäviö ilmaistaan tämän menetelmän mukaisesti yksiköissä kg natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )/ton kuivaa massaa. Tästä arvosta saa alaan perehtynyt käsityksen koko pesuhäviöstä, ts. orgaanisen ja epäorgaanisen materiaalin yhteenlasketusta määrästä. Jos pesuhäviö on tasolla, joka katsotaan hyväksyttäväksi, ei mitään toimenpiteitä suoriteta, mutta jos pesuhäviö on liian suuri, lisätään viimeiseen pesusuodattimeen syötetyn pesunesteen määrää. Tällainen tarkkailu- ja säätömenetelmä on kuitenkin erittäin puutteellinen, koska kuluu huomattavasti aikaa näytteenoton ja sen ajankohdan välillä, kun saadaan laboratorion tietoja pesuhäviöstä. Aika, joka kuluu on useimmiten tuntien suuruusluokkaa. Tämä merkitsee, että eri koekertojen välillä voidaan saada huomattavia pesuhäviöiden kasvuja ilman, että mihinkään toimenpiteisiin ryhdytään. Myös näytteenottotapa saattaa johtaa virheellisiin tuloksiin, sillä pesusuodatinta käytettäessä esiintyy usein massaradan uudelleenkestumista juuri, kun massarata poistetaan viimeisestä pesusuodattimesta johtuen nesteeseen ylivaahoamisesta pesusuodattimesta. Kun tämä tapahtuu, on näyte jo otettu ja koska tällä nesteellä on suurempi orgaanisen ja epäorgaanisen materiaalin pitoisuus kuin näytteessä olevalla suspensionesteellä, johtaa tämä siihen, että näytteen analyysi osoittaa liian pientä pesuhäviön arvoa. Pesuhäviön heilahtelut voivat johtua useista tekijöistä. Esimerkiksi sen orgaanisen aineen määrä, joka syötetään yhdessä massan kanssa pesulaitokseen, voi yht'äkkiä kasvaa johtuen siitä, että yhdessä keitossa liukenee enemmän orgaanista materiaalia kuin tavalli-

sesti. Edelleen saattavat eri keitoista tulevat massat olla enemmän ta- vähemmän vaikeasti pestäviä riippuen mm. massan pehmeäkeittoasteesta. Suurten pesuhäviöiden haitat ovat monet. Kuten aikaisemmin mainittiin on pesuhäviöllä, ts. orgaanisella ja epäorgaanisella materiaalilla itsessään taloudellista arvoa, minkä vuoksi halutaan saada mahdollisimman pieni pesuhäviö kohtuullisella laimennuksella. Sitäpaitsi suuret pesuhäviöt johtavat vaikeuksiin massan jatkokäsittelyssä, jos liian suuri määrä orgaanista ja epäorgaanista materiaalia seuraa massaa pesulaitoksesta siivilöintiosastolle. Tämä johtaa siihen, että saadaan ympäristö- ja/tai valkaisulaitosongelmia. On olemassa kahta tyyppiä sihtilaitoksia, nimittäin avoimia sihtilaitoksia ja suhteellisen suljettuja sihtilaitoksia. Jos käytetään avointa sihtilaitosta massan siivilöimiseen, syötetään suuria vesimääriä massan laimentamiseksi sopivaan massaväkevyyteen sihtilaitoksessa. Sihtilaitoksesta tuleva massa valutetaan 7-15 %:n massaväkevyyteen, jolloin saatu kiertovesi suureksi osaksi poistetaan viemäriin. Tämän veden mukana seuraa suuri osa pesuhäviöstä vesistöön. Tämä johtaa vaikeisiin ympäristöongelmiin. Jos käytetään suhteellisen suljettua sihtilaitosta, merkitsee se, että pesuhäviö tai epäpuhtaudet seuraavat suuressa määrin massaa valkaisimoon. Tämä johtaa siihen, että valkaisuainekulutuksesta tulee suuri, koska myös epäpuhtaudet reagoivat valkaisuaineen kanssa, jonka tavallisesti muodostaa kloori tai kloorin ja klooridioksidin seos. Ellei pesuhäviötä tarkkailla jatkuvasti, ei voida ennakoida sen äkillisiä kasvuja, vaan saadaan tilapäinen valkaisutuloksen huononeminen, kunnes kemikaalimäärä on nostettu. Tämän estämiseksi panostetaan valkaisimoissa usein enemmän kemikaaleja, kuin on välttämätöntä tarkoituksena selvittää tilapäisistä suurista pesuhäviöistä ilman, että saataisiin huonontunutta massaa. Tästä seuraa, että kemikaalikulutus tulee tarpeettoman suureksi. Sitäpaitsi saadaan valkaisimossa suuria valkaistujen epäpuhtauksien poistoja. Viime aikoina ovat ympäristönsuojeluviranomaisten vaatimukset tiukentuneet mitä tulee sen likaavan materiaalin määrään, joka saadaan laskea vesistöön, ts. ympäröivään vesiväylään. Koska tähän saakka kuten edellä mainittiin, ei ole esitetty mitään käytännössä toimivaa menetelmää pesuhäviön määrittämiseksi jatkuvasti, on massatehtailla näin ollen ollen olleet suuria vaikeuksia pysyä poislasket- tujen epäpuhtauksien määrän tietyn määrätyn maksimiarvon alapuolella. Edelleen on kysymyksessä pesun suorittaminen taloudellisesti oikealla tavalla, ts. sillä tavoin, että talteen saatu lipeä tai ohutlipeä saa mahdollisimman suuren kuiva-ainepitoisuuden jokaisella toivotulla pesuhäviön tasolla.

Aivan yllättäen on nyt osoittautunut mahdolliseksi ratkaista yllä esitetyt ongelmat menettelemällä tämän keksinnön mukaisesti. Tämän mukaisesti keksintö kohdistuu menetelmään säätää suspensionesteen lisäystä pestäessä jatkuvasti suspensiota, erityisesti kuitususpensioita, jotka sisältävät liuennetta saastuttavaa ainetta, jossa menetelmässä suspensionesteen liuennut saastuttava aine vaihdetaan asteittain puhtaampaan suspensionesteeseen ja mitataan jatkuvasti pesuhäviö, ja mitatun pesuhäviön perusteella säädetään tuoreen suspensionesteen (pesuneste) lisäystä niin, että saadaan haluttu pesuhäviön arvo, jolle menetelmälle on luonteenomaista, että pesuhäviö saadaan mittaamalla se liunneen saastuttavan aineen määrä, joka seuraa suspensiota päätetyn pesun jälkeen määrittämällä pestyn suspension tilavuusvirtaus, nestepitoisuus ja nesteen sisältämän liunneen saastuttavan aineen pitoisuus.

Keksinnön mukaista menetelmää kuvataan lähemmin viitaten kuviossa 1 esitettyyn pesulaitoksen juoksukaavioon kemiallista massaa valmistavassa tehtaassa. Kuviossa 1 esitetyt pesulaitteet muodostuvat suodatinpesureista. Keksintö ei kuitenkaan ole rajoitettu koskemaan yksinomaan suodatinpesureita, vaan kaikkia markkinoilla esiintyviä jatkuvatoimisia pesureita voidaan käyttää. Lisäesimerkkeinä voidaan mainita säteittäispesuri ja painepesuri. Kuviossa 1 esitetään vain kaksi pesuvaihetta; normaalia on kuitenkin, että pesulaitos käsittää 3-4 vaihetta. Keksinnön selvittämiseksi riittää kutienkin, että esitetään vain kaksi vaihetta. Pesemätön massa ajetaan keittämöstä putken 1 kautta siiloon 2, joka on varustettu sekoittimella 3. Tässä siilossa massa laimennetaan pesunesteellä, jota pumpataan suodatesäiliöstä 4. Tämän jälkeen ajetaan massa tulosäiliöön 5, jossa massaa leimennetaan edelleen säiliöstä 4 tulevalla pesunesteellä. Kun massa syötetään siiloon 2, sen väkevyyden on n. 12 % ja tulosäiliössä 5 on massa laimennettu n. 1 %:n väkevyyteen. Pesusuodattimessa 6 vallitsee alipaine, minkä vuoksi massa imeytyy kiinni pesusuodattimen viirankankaalla varustetulle vaipalle. Pesusuodattimelle 6 otetulle massaradalle ruiskutetaan pesunestettä suuttimien 7 avulla. Tämä pesuneste pumpataan suodatesäiliöstä 8. Massarata kaavitaan tämän jälkeen kaapimella viirakankaalta ja se saa pudota laskusäiliöön 9, joka on varustettu kuljetinruuvilla 10. Massan poistuessa pesusuodattimelta 6 sen kuiva-ainepitoisuus on 12-18 %. Pesuneste, joka imetään massasta suodattimessa 6, siirretään suodatinsäiliöön 4. Poistosäiliössä 9 massa laimennetaan uudelleen (säiliöstä 8 tulevalla pesunesteellä) niin, että massasuspension väkevyydeksi tulee

n. 1 %. Tämän jälkeen massa ajetaan tulosäiliöön 11, minkä jälkeen massa otetaan pesusuodattimella 12. Tällä suodattimella massalle ruiskutetaan tuoretta vettä ja/tai lauhdetta, joka johdetaan putken 13 kautta suuttimille 14. Kun massa tämän jälkeen kaavitaan suodattimelta 12 kuljetinruuvilla 15 varustettuun poistosäiliöön 16, sen kuiva-ainepitoisuus on 10-15 %. Suodattimelta 12 talteensaatu lipeä johdetaan säiliöön 8. Molemmat suodatesäiliöt 4 ja 8 on varustettu nestepintailmaisimilla 17 ja 18, jotka ovat yhteydessä pesunesteen siirtoputkissa olevien säätöventtiilien 19 ja 20 kanssa. Putken 32 kautta johdetaan talteen saatu lipeä tai ohutlipeä suodatesäiliöstä 4 haihdutuslaitokseen. Tähän saakka esitetystä käy ilmi, että massa pestään vastavirtaperiaatteen mukaisesti, ts. että puhdasta pesunestettä johdetaan massaan viimeisessä pesusuodattimessa, kun massa on suhteellisen puhdas, ja että pesemätön massa pestään pesunesteellä, joka sisältää huomattavia määriä orgaanista ja epäorgaanista ainetta. Tähän saakka esitetty on tavanomaista tekniikkaa eikä muodosta osaa keksinnöstä.

Uutta ja merkillepantavaa tämän keksinnön mukaiselle menetelmälle on tapa mitata ja säätää massan pesuhäviötä, kun se poistuu viimeisestä pesusuodattimesta 12. Pesuhäviö on määriteltäviksi aikaisemmin.

Jotta pesuhäviö voitaisiin jatkuvasti määrittää, on seuraavat kolme parametria mitattava.

A. Massasuspension virtausmäärä. Virtaus voidaan mitata esimerkiksi magneettista tyyppiä olevalla virtausmittarilla. On olemassa useita virtausmittarityyppejä, jotka toimivat hyvin ja antavat luotettavan tuloksen.

B. Massasuspension nestesisältö. Tämä parametri on vaikeampi mitata. Itse asiassa voidaan jokaista massasuspension nestesisällön määrittämisestä, joka antaa luotettavan tuloksen, käyttää, mutta tapaa, jota kuvataan suomalaisessa patenttihakemuksessa n:o 771166 suositellaan. Suositeltavaa tapaa mitata massasuspension nestesisältö kuvataan perusteellisesti seuraavassa kappaleessa.

C. Suspensionesteen sisältämä liuennut orgaaninen ja epäorgaaninen aine. Tämä määrittäminen voidaan tehdä usealla eri tavalla, mikä käy ilmi tekstistä esityksen myöhemmässä vaiheessa. Massasuspension neste-

sisältö voidaan mitata pääasiassa kahdella tavalla suositeltavan toteutusmuodon, ts. suomalaisen patenttihakemuksen n:o 771166 mukaisesti. Kumpi tapa valitaan riippuu siitä, onko pesulaitokseen tulevan massan määrä tunnettu vai ei. Ellei massamäärä ole tunnettu, menetellään seuraavalla tavalla. Poistosäiliöön 16 kerätään koko suodattimelta 12 tuleva massavirtaus. Massan kuiva-ainepitoisuus on tällöin esimerkiksi 12 %. Poistosäiliössä 16 massa laimennetaan sen jälkeen laimennusnesteellä, jota syötetään putken 21 kautta. On osoittautunut edullisemmaksi laimentaa massa 1-10 %:n ja mieluummin 2-5 %:n väkevyyteen. Laimennus voidaan tehdä yhdessä vaiheessa, mutta tehdään mieluummin kahdessa vaiheessa, kuten kuviossa 1 esitetään. Ensimmäisessä vaiheessa laimennusneste syötetään putken 22 läpi. Tämä on karkea laimennus ilman hienostunutta ohjausmetodiikkaa ja se voi tapahtua siten, että laitoksen hoitaja käsin säätää venttiiliä 23 kokemusperäisesti. Tämän poistosäiliössä 16 tapahtuvan karkean laimennuksen jälkeen massavirta johdetaan edelleen putken 24 läpi. Tietyllä etäisyydellä poistosäiliöstä 16 on vielä putki 25, joka aukeaa putkeen 24. Putki 25 on varustettu säätöventtiilillä 26. Tämä säätöventtiili on yhteydessä massaväkevyyssmittariin 27. Tämän väkevyyssmittarin ja venttiilin 26 avulla voidaan massaa laimentaa edelleen ja säätää lisälaimennusnesteen syöttöä putken 25 läpi niin, että saadaan haluttu massaväkevyyden. Kokemus on osoittanut, että massaväkevyyden putkessa 24 tulee olla n. 3 %. Laimennusnesteen kokonaisuusmäärä, joka vaaditaan halutun massaväkevyyden aikaansaamiseen, mitataan jatkuvasti virtausmittarilla 28 (esimerkiksi magneettista tyyppiä), joka on sijoitettu putken 21. Massasuspension kokonaisvirtaus putkessa 24 mitataan myös jatkuvasti virtausmittarilla 29. Tiedot virtausmäärästä putkissa 21 ja 24 voidaan kerätä signaalimuuntimella 20 ja näiden tietojen ja massaväkevyyden arvon avulla lasketaan jatkuvasti valmiiksi pestyn massan nestesisältö, kun massa poistuu pesusuodattimesta 12. Kuinka massan nestesisällön laskeminen suoritetaan, esitetään myöhemmin.

Signaalimuuntimen 30 avulla säädetään sen jälkeen putken 13 läpi syötetty pesunestemäärä säätöventtiilillä 31 niin, että haluttu laimennus saavutetaan.

Siinä tapauksessa, että se selluloosamassamäärä (laskettuna absoluuttisen kuivana massana), joka virtaa pesun läpi, on tunnettu esimerkiksi suorittamalla mittaus ennen pesulaitosta, on massaväkevyyssmit-

taus ja näin ollen myös mittari 27 tarpeeton. Silloin on olemassa suora yhteys massaväkevyyden ja suspension kokonaisvirtauksen, ts. putkessa 24 olevan virtauksen välillä. Vakio massavirtauksella (laskettuna absoluuttisen kuivana massana) voidaan tämän vuoksi putken 21 läpi kulkevaa laimennusnesteen määrää ohjata suoraan putkessa 24 kulkevan suspension kokonaisvirtauksen avulla niin, että suspension kokonaisvirtaus tulee vakioksi.

Pestyn massan mukana pesusta ulos menevä nestemäärä lasketaan seuraavalla tavalla.

$Q$  = kokonaistilavuusvirtaus aikayksikössä

$V$  = nestetilavuusvirtaus aikayksikössä

Massaväkevyydsmittari 27 säätää laimennusnestevirtausta  $V_{21}$  niin, että massasuspension väkevyydellä putkessa 24 on määrätty arvo, jota merkitään kirjaimella  $m$ . Arvo  $m$  on tunnettu, tavallisesti = 3 %. Mittaamalla suspensiovirtaus  $Q_{24}$  voidaan silloin selluloosakuitujen virtaus (laskettuna absoluuttisen kuivana massana) laskea tulona  $m \cdot Q_{24}$ . Nestevirtaus putkessa 24 on tällöin jäljellä oleva määrä virtauksesta  $Q_{24}$ , joka ei ole selluloosakuituja, ts.

$$V_{24} = Q_{24} - m \cdot Q_{24} = (1-m)Q_{24}$$

Massan nestesisältöä sen poistuessa viimeisestä pesusuodattimesta nimitetään  $V_{\text{massa}}$ . Jos muodostetaan nestetasapaino, saadaan seuraavaa:

$$V_{\text{massa}} + V_{21} = V_{24}$$

$$V_{\text{massa}} = V_{24} - V_{21}$$

$$\underline{V_{\text{massa}} = (1-m)Q_{24} - V_{21}}$$

jossa  $m$  on tunnettu massaväkevyydmittarista 27.

$Q$  mitataan virtausmittarilla 29

$V_{21}$  mitataan virtausmittarilla 28

Näin ollen voidaan  $V_{\text{massa}}$  laskea ja seurata jatkuvasti.

Selluloosakuitujen virtaus on kuten aikaisemmin esitettiin =  $m \cdot Q_{24}$ .

Tällä tavoin saadaan tietoa siitä, kuinka paljon nestettä selluloosakuitujen määrää kohti poistuu pesusta valmiiksi pestyn massan mukana.

Jos selluloosamassan tuotanto on tunnettu esimerkiksi nk. kiertotehtäsmittarin avulla ennen pesulaitosta, ei tarvitse, kuten aikaisemmin mainittiin, suorittaa mitään väkevyysmittausta, ts. mittari 27 on tarpeeton.

Pesusuodattimesta 12 massan mukana ulos menevän nesteen laskeminen tapahtuu tällöin seuraavalla tavalla.

$V_{21}$  ja  $Q_{24}$  mitataan

$$V_{24} = Q_{24} - \text{massatuontato}$$

Massatuotannon tulee olla ilmoitettu tilavuusyksikköinä/aikayksikkö. Aikaisemmin mukaisesti on voimassa:

$$V_{\text{massa}} = V_{24} - V_{21} \text{ ts.}$$

$$\underline{V_{\text{massa}} = (Q_{24} - \text{massatuontato}) - V_{21}}$$

Tässä tilanteessa ovat näin ollen massasuspension virtaus ja nestesisältö tunnettuja. Mitattavaksi jää suspensionesteen sisältämä saastuttava orgaaninen ja epäorgaaninen materiaali, joka koostuu keittokemikaalijätteistä (epäorgaanista) ja puusta liuenneesta aineesta (orgaanista). Nämä aineet voidaan mitata antamalla niiden reagoida kemikaalin kanssa, joka vaikuttaa hapettavasti. Esimerkkeinä tällaisista kemikaaleista voidaan mainita seuraavat: alikloorihapoke, kloorivesi, hypokloriitti, klooridioksidi, vetyperoksidi ja bikromaatti. Suositeltava kemikaali on alikloorihapoke (HClO). On myös mahdollista mitata epäorgaanisen ja orgaanisen aineen määrä suoraan ilman hapetusaineen lisäystä käyttämällä ioniselektiivisiä elektrodeja, fotometriaa, liekkifotometriaa, konduktometriaa tai tiheysmittausta. Suositeltava tapa mitata keittokemikaalijätteiden ja puusta liuenneen aineen määrä on panna koenesteeseen ylimäärän alikloorihapoketta sisältävää liuosta, minkä jälkeen tietyn ajan kuluttua määritetään alikloorihapokkeen ylijäämä esimerkiksi jodititrauksella, polarograafisella mittauksella, redox-potentiaalin mittauksella, fotometrisesti, kolorimetrisesti tai vastaavalla tavalla. Edullisinta on kuitenkin antaa koeliuoksen sekoittua ylimäärin olevan alikloorihapokeliuoksen kanssa ja tällöin mitata kehittynyt lämpömäärä, ts. suorittaa kalorimetrinen määrittäminen. Yllättäen on osoittautunut, että alikloorihapoke (HClO pH-arvolla = 5,5) antaa paljon vähemmän kerrostumista ja ongelmia analyysikojeissa ja

näin ollen luotettavimmat tulokset kuin vastaava emäs hypokloriitti ( $\text{ClO}^-$  pH-arvolla = 10). On osoittautunut, että alikloorihapoke (kuten muutkin hapetusaineet, jotka lueteltiin) reagoi osittain suspensionesteessä olevan orgaanisen aineen kanssa ja epäorgaanisen aineen osan kanssa, nimittäin sen osan, joka esiintyy sufidina ja tiosulfaattina. Epäorgaanisen aineen loppuosa (joka lienee vallitseva) ei reagoi alikloorihapokkeen kanssa. Tämän vuoksi on tärkeää korostaa, että keksinnön mukaisessa analyysissä ei saada mitään tietoa kokonaispesuhäviöstä, ts. kaikesta orgaanisesta materiaalista ynnä kaikesta epäorgaanisesta materiaalista. Kuten aikaisemmin ilmoitettiin antavat SCAN-C 30:73 mukaiset analyysit tietoa yksinomaan sellaisesta saastuttavasta aineesta, joka on sitoutunut tai liittynyt natriumiin (Na), ts. epäorgaanisesta osasta. Tästä ymmärretään, että nämä analyysit peittävät osittain toisiaan. Tämän vuoksi ei ole mahdollista laskea yhteen keksinnön mukaisesta analyysistä saatua tulosta ja SCAN-C 30:73 mukaisen analyysin tulosta ja luulla, että saadaan todellinen tieto kokonaispesuhäviöstä. Sen sijaan alaan perehtyneelle on mahdollista kussakin erikoistapauksessa, ts. jokaisessa tehtaassa arvioida likimäärin kokonaispesuhäviö niistä arvoista, jotka saadaan tämän keksinnön mukaisesti tai käsitoimisen analyysin mukaisesti, jota kuvataan SCAN-C 30:73-normissa.

Mittausten tekeminen nesteistä selluloosateollisuudessa kalorimetrian avulla on itse asiassa tunnettua esimerkiksi suomalaisesta patenttihakemuksessa n:o 752343, joka koskee menetelmää reaktiokemikaalien syöttämisen säätämiseksi massan ligniininpoiston ja/tai valkaisun yhteydessä. Yllä kuvattua suositeltavaa tapaa analyysin suorittamiseksi voidaan muuten käyttää myös ohutlipeän tai talteen saadun lipeän analyysissä pesun jälkeen, ts. sen lipeän, joka lähetetään haihdutukseen. Samaa menetelmää voidaan käyttää väkevöidyn lipeän analyysissä sen jälkeen, kun ohutlipeä on haihdutettu, ennen kuin tämä johdetaan polttokattilaan. Tässä tapauksessa saadaan käsitys väkevöidyn lipeän polttoarvosta, jolla on usein suurta mielenkiintoa.

Kuinka ja missä suspensionesteen saastuttavan materiaalin pitoisuuden analyysi suoritetaan, ilmenee kuviosta 1. Suodatettua nestenäytettä poistetaan jatkuvasti putkesta 24 ja johdetaan putken 34 kautta jatkuvatoimiseen analysaattoriin 35, joka on esimerkiksi kalorimetrin muodossa ja jossa liuenneen saastuttavan aineen pitoisuus

mitataan. Kuten aikaisemmin esitettiin virtausmittari 29 mittaa suspension kokonaisvirtauksen putkessa 24 =  $Q_{24}$ . Jos massantuotanto on jo tunnettu, saadaan tällöin nestemäärä putkessa 24 =  $V_{24}$  seuraavasti:

$$V_{24} = Q_{24} - \text{massamäärä}$$

Jos massaväkevyys =  $m$  mitataan ja säädetään väkevyysmittarilla 27, saadaan nestemäärä putkessa 24 seuraavasti:

$$V_{24} = Q_{24} \cdot (1-m)$$

Liunneen saastuttavan aineen koko ulosvirtaus saadaan sitten kertomalla keskenään nestemäärä ja liunneen saastuttavan aineen pitoisuus. Tämä tehdään jatkuvasti muuntimessa 37. Jos putkessa 21 olevana laimennusnesteenä ja putkessa 13 olevana pesunesteenä käytetään puhdasta vettä, tulee pesuhäviöstä (ts. epätäydellisen pesun aiheuttamat epäpuhtaudet) yhtä suuri kuin on yllä mainittu liunneen saastuttavan aineen määrä. Todellisuudessa ei kuitenkaan laimennusvetenä (putki 21) käytetä puhdasta vettä, vaan nestettä, joka on niin hyvin orgaanisen kuin epäorgaanisenkin materiaalin saastuttama. Pesunesteenä (putki 13) käytetään tavallisesti puhdasta vettä, mutta on myös mahdollista käyttää nestettä, joka on kohtuullisesti orgaanisen ja/tai epäorgaanisen materiaalin saastuttama. Tämän johdosta on laimennusneste ja joissakin tapauksissa myös pesuneste analysoitava saastuttavan materiaalin pitoisuuden suhteen. Kuviossa 1 esitetään yksinomaan laimennusnesteen analyysi. Tämä suoritetaan siten, että näytettä poistetaan jatkuvasti putkesta 21 ja se johdetaan putken 33 kautta jatkuvatoimiseen analysaattoriin 35, joka on esimerkiksi kalorimetrin muodossa ja jossa liunneen saastuttavan aineen pitoisuus mitataan. Kuten aikaisemmin esitettiin, mittaa virtausmittari 28 kokonaisnestevirtauksen putkessa 21 =  $V_{21}$ . Saastuttavan aineen kokonaismääräksi, joka syötetään sisään putken 21 kautta, tulee tällöin  $V_{21}$  kerrottuna mitatulla liunneen saastuttavan aineen pitoisuudella. Tämä laskutoimitus suoritetaan jatkuvasti muuntimessa 36. Siinä tapauksessa, että pesunesteenä käytetään puhdasta vettä, tulee massan pesuhäviöksi  $T_M$  sama kuin saastuttavan aineen määrä putkessa 24 =  $T_{24}$  vähennettynä saastuttavan aineen määrällä putkessa 21 =  $T_{21}$  jaettuna massatuotannolla =  $P$

$$\text{ts. } T_M = \frac{T_{24} - T_{21}}{P}$$

Tämä laskutoimitus voidaan tehdä jatkuvasti muuntimien 30, 36 ja 37 avulla. Tämän jälkeen voidaan lähettää signaali pesunestelisäyksen ohjaamiseksi säätöventtiilillä 31.

Jos pesuneste (putki 13) sisältää liuennutta saastuttavaa ainetta, saadaan vastaavia mittauksia tehdä, ts. virtaus putkessa 13 ja nesteen sisältämä saastuttava aine määrittää jatkuvasti. Tässä tapauksessa tulee massan pesuhäviöksi seuraava:

$$T_M = \frac{T_{24} - (T_{21} + T_{13})}{P}$$

Tämän keksinnön mukaisesti on näin ollen mahdollista seurata jatkuvasti pesuhäviötä ja säätää sitä. Tämä tekee ensimmäistä kertaa mahdolliseksi pestä massa niin hyvin taloudellisesti kuin ympäristösuojelunkin kannalta oikealla tavalla. Jos esimerkiksi pesuhäviö osoittautuu suuremmaksi kuin on toivottu, lisätään syötetyn tuoreen suspensionesteen (pesuneste) määrää, kunnes pesuhäviö on laskettu haluttuun arvoon. Sanonnalla "haluttu arvo" tarkoitetaan tässä kokemusperäisesti määrättyä pesuhäviön sopivaa suuruutta, joka perustuu pesulaitoksen ja haihdutuslaitoksen kapasiteettiin, määrättyihin poistovirran maksimirajoihin ja laimennuksen taloudellisesti sopivaan suuruuteen. Jos pesuhäviö osoittautuu toivottua pienemmäksi, pienennetään lisätyn tuoreen suspensionesteen määrää, kunnes pesuhäviö on kasvatettu haluttuun arvoon. Itse asiassa on tietysti toivottavaa pitää pesuhäviö mahdollisimman pienenä ottaen huomioon ympäristönsuojelunäkökohdat ja valmistetun massan puhtauden, mutta liian pieni pesuhäviö voi aiheuttaa liian korkeat valmistuskustannukset.

Keksintöä kuvataan seuraavilla toteutus esimerkeillä, jotka esittävät sen soveltamista kemiallisen selluloosamassan pesuun.

#### Esimerkki 1

Sulfaattimassatehtaassa pestiin massa pesulaitoksessa, joka koostui neljästä sarjaan kytketystä pesusuodattimesta. Viimeisen pesusuodattimen jälkeen oli kytketty kuvion 1 mukainen mittalaitteisto. Mitään massaväkevyysmittaria 27 ei kuitenkaan käytetty, koska massantuotanto yksiköissä kg/min mitattiin jatkuvasti ennen pesulaitosta. Viimeisestä pesusuodattimesta 12 ulos menevän massasuspension väkevyys vaihteli välillä 10-15 % koejakson aikana. Tämä massasuspensio laimennettiin sihtausosastolta tulevalla kiertovedellä massaväkevyyteen,

joka vaihteli välillä 3-4 % koejakson aikana. Laimennusveden määrä putkessa 21 mitattiin virtausmittarilla 28 niin, että tiedot laimennusnesteen määrästä  $V_{21}$  rekisteröitiin jatkuvasti piirturilla. Vastaavalla tavalla mitattiin massasuspensiovirtaus putkessa 24 jatkuvasti virtausmittarilla 29 niin, että  $Q_{24}$  rekisteröitiin. Liuenneen saastuttavan aineen määrän määrittämiseksi massasuspensionesteessä otettiin putkessa 24 olevasta suspensionesteestä virta ja johdettiin putken 34 kautta kalorimetriin 35. Tämä nestevirta otettiin suodatimen avulla, joka oli sijoitettu putkeen 24. Koska laimennusneste koostui sihtausosaston poistovedestä, sisälsi myös se liuennutta saastuttavaa ainetta. Tämän johdosta otettiin nestevirta putkesta 21 ja johdettiin putken 33 kautta kalorimetriin 35. Otetut nestenäytteet saivat kulkea jatkuvasti kalorimetrin läpi, joka oli varustettu kahdella kennolla. Kalorimetrissä sekoitettiin nestenäytteisiin alikloorihapokkeen (HClO) liuosta, jonka väkevyyden oli 5 g/l laskettuna aktiivisena kloorina. Vertailuliukuksena käytettiin tislattua vettä. Kummassakin kennossa käytetyllä reaktiokierrolla oli sellainen pituus, että pidätysajaksi tuli 1 minuutti ja 20 sekuntia. Se lämpö, joka syntyi nesteessä olevan liuenneen saastuttavan aineen ja alikloorihapokkeen välisessä reaktiossa, muutettiin lämpösähköparistolla millivolteina ilmoitetuksi signaaliksi ja tämä signaali rekisteröitiin jatkuvasti piirturilla. Tehtiin myös kokeita koenesteiden laimentamiseksi vedellä kahdesta viiteen kertaan, jolloin saatiin samantapaiset analyysitulokset. Kalorimetrissa saatiin näin ollen kaksi signaalia, yksi molemmista nestenäytteistä. Nämä millivolteina olevat signaalit osoittautuivat olevan alla esitetyn kaavan mukaisesti verrannollisia nesteen sisältämään liuenneeseen saastuttavaan aineeseen:

$$C = 0,90 X + 0,10$$

jossa X = kalorimetrissa tuleva signaali millivolteissa

C = nesteen sisältämä liuenneen saastuttavan aineen pitoisuus vastaten käytetyn hapen määrää grammoissa litraa kohti.

Kuinka tämä kaava on laskettu, selitetään myöhemmin. Tämän kaavan avulla voidaan näin ollen laskea liuenneen saastuttavan aineen pitoisuus laimennusnesteessä =  $C_{21}$  ja massasuspensionesteessä =  $C_{24}$ . Koska laimennusnestevirtaus  $V_{21}$  ja massasuspensiovirtaus  $Q_{24}$  olivat tunnettuja, voitiin massan pesuhäviö =  $T_M$  laskettuna kilogrammoina kulutettua hapetta tonnia kohti massaa määrittää jatkuvasti seuraavan kaavan mukaan:

$$T_M = \frac{(Q_{24} - \text{massantuotanto}) \cdot C_{24} - V_{21} \cdot C_{21}}{\text{massantuotanto}}$$

Tällä tavoin voitiin siis massan pesuhäviö laskea ja rekisteröidä jatkuvasti. Tänä koeaikana otettiin myös käsin näytteitä massasuspensiosta juuri ennen kuin massarata poistui pesusuodattimesta 12. Massanäytteet käsiteltiin sen mukaisesti mitä on esitetty normissa SCAN-C 30:73 koenesteen saamiseksi. Koenesteen natriumpitoisuus määritettiin sen menetelmän mukaisesti, joka myös esitetään siinä ja laskettiin yksikköinä kg natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) tonnia kohti massaa. Koenesteelle tehtiin sitäpaitsi analyysi nesteen kemiallisesta hapenkulutuksesta COD menetelmän mukaisesti, jonka on ottanut esille ruotsalainen yritys IVL AB (Industrins Vatten och Luftvård Aktiebolag). Tämä menetelmä perustuu puolestaan standardimenetelmään ASTM-Designation D-1252-60. Menetelmä tarkoittaa lyhyesti sitä, että koenesteen sisältämä liuennut saastuttava aine saa reagoida 0,250-N kaliumbikromaatin  $= \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  kanssa. Tällä analyysillä saadaan tietoja koenesteen sisältämästä orgaanisesta aineesta ja myös epäorgaanisen ainemäärän tietyn osan (sulfidien) pitoisuudesta. Liuenneen saastuttavan aineen pitoisuus ilmoitetaan COD-arvona grammoina happea litraa kohti, ts. sinä happimääränä, jonka aine kuluttaa täydelliseen hapettumiseen. Yllä mainittuja kahta analyysiä käytettiin myös laimennusnesteestä käsin otettujen näytteiden analyysiin. Tätä analyysimenetelmää ei tavallisessa tapauksessa käytetty pesulaitoksessa olevien nesteiden analyysiin, vaan poistonesteiden analyysiin, ts. niiden nesteiden, jotka ajettiin pois selluloosatehtaista. Ne ajankohdat, jolloin massanäytteet otettiin käsin, merkittiin muistiin ja tulokset, jotka saatiin vastaavina ajankohdina keksinnön mukaisessa menettelyssä, käyvät ilmi alla olevasta taulukosta.

Taulukko 1

| Näyte<br>n:o | Massatuo-<br>tanto<br>kg/min | Massasuspensio                   |                |                                    | Laimennusneste                                 |                |                                    | Pesuhäviö<br>kg happea/<br>ton massaa |
|--------------|------------------------------|----------------------------------|----------------|------------------------------------|--|----------------|------------------------------------|---------------------------------------|
|              |                              | Virtaus=Q<br>m <sup>3</sup> /min | Kalorim.<br>mV | Pit.=C <sub>24</sub><br>g happea/l | Virtaus=V <sub>21</sub><br>m <sup>3</sup> /min | Kalorim.<br>mV | Pit.=C <sub>21</sub><br>g happea/l |                                       |
| 1            | 300                          | 8,3                              | 0,57           | 0,61                               | 5,6  | 0,09           | 0,18                               | 13                                    |
| 2            | 300                          | 10,0                             | 0,52           | 0,57                               | 7,5  | 0,18           | 0,26                               | 12                                    |
| 3            | 300                          | 10,0                             | 0,53           | 0,58                               | 7,0  | 0              | 0,10                               | 18                                    |
| 4            | 300                          | 7,5                              | 1,50           | 1,45                               | 5,5  | 0,70           | 0,73                               | 18                                    |
| 5            | 360                          | 9,3                              | 1,17           | 1,15                               | 5,9  | 0,38           | 0,44                               | 22                                    |
| 6            | 360                          | 12,0                             | 0,88           | 0,89                               | 9,5  | 0,18           | 0,26                               | 22                                    |
| 7            | 360                          | 9,6                              | 0,70           | 0,73                               | 6,0  | 0              | 0,10                               | 18                                    |
| 8            | 360                          | 9,3                              | 1,20           | 1,18                               | 6,8  | 0,16           | 0,24                               | 25                                    |
| 9            | 330                          | 8,3                              | 0,64           | 0,68                               | 6,5  | 0              | 0,10                               | 15                                    |
| 10           | 330                          | 8,3                              | 1,95           | 1,86                               | 6,7  | 0,68           | 0,71                               | 30                                    |
| 11           | 330                          | 10,3                             | 0,52           | 0,57                               | 7,7  | 0,05           | 0,15                               | 14                                    |
| 12           | 330                          | 10,3                             | 0,55           | 0,60                               | 7,5  | 0              | 0,10                               | 16                                    |
| 13           | 330                          | 10,3                             | 0,88           | 0,89                               | 8,0  | 0,16           | 0,24                               | 21                                    |
| 14           | 330                          | 10,3                             | 0,69           | 0,72                               | 8,0  | 0,02           | 0,12                               | 19                                    |
| 15           | 330                          | 9,5                              | 1,31           | 1,28                               | 6,2  | 0,58           | 0,62                               | 24                                    |

Vastaavat tulokset käsin tapahtuvassa näytteenotossa ja analyysissä käyvät ilmi alla olevasta taulukosta.

Taulukko 2

| Näyte<br>n:o | Massasuspensio         |  | Laimennusneste         |  | Pesuhäviö                       |   |
|--------------|------------------------|--|------------------------|--|---------------------------------|---|
|              | COD<br>g hap-<br>pea/l | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>g/l | COD<br>g hap-<br>pea/l | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>g/l | COD<br>kg happea/<br>ton massaa | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>kg/ton<br>massaa |
| 1            | 0,61                   | 0,65                                   | 0,18                   | 0,19                                   | 13                              | 13  |
| 2            | 0,57                   | 0,60                                   | 0,26                   | 0,28                                   | 13                              | 13  |
| 3            | 0,57                   | 0,63                                   | 0,02                   | 0,02                                   | 19                              | 20  |
| 4            | 1,31                   | 1,50                                   | 0,73                   | 0,85                                   | 18                              | 19  |
| 5            | 1,17                   | 1,31                                   | 0,44                   | 0,52                                   | 22                              | 25  |
| 6            | 0,90                   | 0,99                                   | 0,27                   | 0,30                                   | 22                              | 24  |
| 7            | 0,73                   | 0,80                                   | 0,09                   | 0,10                                   | 18                              | 20  |
| 8            | 1,19                   | 1,31                                   | 0,25                   | 0,26                                   | 25                              | 28  |
| 9            | 0,68                   | 0,75                                   | 0,08                   | 0,10                                   | 16                              | 16  |
| 10           | 1,83                   | 2,10                                   | 0,71                   | 0,82                                   | 31                              | 35  |
| 11           | 0,58                   | 0,63                                   | 0,15                   | 0,17                                   | 14                              | 15  |
| 12           | 0,60                   | 0,66                                   | 0,10                   | 0,11                                   | 16                              | 17  |
| 13           | 0,89                   | 0,98                                   | 0,25                   | 0,28                                   | 20                              | 24  |
| 14           | 0,72                   | 0,79                                   | 0,12                   | 0,13                                   | 18                              | 21  |
| 15           | 1,28                   | 1,42                                   | 0,62                   | 0,68                                   | 25                              | 29  |

Tässä taulukossa ei ole ilmoitettu massantuotantoa eikä virtauksia, koska nämä luvut jo ovat taulukossa 1. Jos verrataan taulukossa 1 olevia pesuhäviöarvoja vastaaviin arvoihin taulukossa 2, havaitaan erittäin hyvä korrelaatio taulukossa 1 olevien keksinnön mukaisesti saatujen arvojen ja taulukossa 2 olevien SCAN-C 30:73 mukaisesti käsin otettujen ja analysoitujen näytteiden välillä. Kuten aikaisemmin on esitetty määritettiin liuenneen saastuttavan aineen määrä koenestevirroissa keksinnön mukaisessa menettelyssä käyttäen alikloorihapoketta reagenssina, kun taas liuenneen saastuttavan aineen (ts. orgaaninen aine ja osa epäorgaanisesta aineesta) määrä niissä nestenäytteissä, jotka otettiin käsin, määriteltiin käyttäen kaliumbikromaattia reagenssina. On osoittautunut, että nämä kaksi reagenssia antavat tulokset, joilla on erittäin hyvä korrelaatio. Alikloorihapoke on kuitenkin suositeltava kalorimetrisessä mittauksessa analyysiteknisistä syistä. On mahdollista suorittaa regressioanalyysi, jossa kalorimetriarvo millivolteissa (mV) asetetaan IVL-menetelmän

mukaista COD-arvoa vastaan yksiköissä grammaa happea/litra. Tässä analyysissä tuli esiin aikaisemmin mainittu yhteys

$$C = 0,90 X + 0,10$$

Tällä tavoin on siis käynyt mahdolliseksi muuntaa millivolteissa oleva tulos tiedoksi koenesteen sisältämästä, kemiallisesti happea kulluttavasta aineesta. Tätä tarkoitusta palvelevat siis taulukossa 2 ilmoitetut tulokset käsin tehdyistä analyyseistä. Sitäpaitsi voidaan tehdä pesuhäviön, ts. liuenneen saastuttavan ainemäärän vertailu mitattuna IVL-menetelmän mukaisena COD-arvona ja mitattuna  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :na SCAN-C 30:73 mukaan. Jos näin tehdään, havaitaan että Na-määrän ilmoitettuna  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :na grammoissa/litra tai kg:oina/ton massaa ja COD-arvon välinen suhde ilmoitettuna grammoina happea/litra on suunnilleen 1,1. Tässä yhteydessä on tärkeää korostaa, ettei voida pitää itsestään selvänä, että yllä esitetty suhde ja aikaisemmin esitetty yhtälö ovat yleispäteviä kaikille sulfaattimassatehtaille. Nämä yhteydet on tarkistettava kussakin erillistapauksessa, ts. jokaisessa tehtaassa.

Kertoimen 1,1 avulla voidaan kuitenkin keksinnön mukaisesti pesuhäviö laskea uudestaan ja ilmoittaa yksikköinä kg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /ton massaa. Jos näin tehdään, saadaan seuraavat arvot:

Taulukko 3

| <u>Näyte<br/>n:o</u> | <u>Pesuhäviö kg <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>/<br/>ton massaa</u> |
|----------------------|---|
| 1                    | 14  |
| 2                    | 13  |
| 3                    | 20  |
| 4                    | 20  |
| 5                    | 24  |
| 6                    | 24  |
| 7                    | 20  |
| 8                    | 28  |
| 9                    | 16  |
| 10                   | 34  |
| 11                   | 15  |
| 12                   | 18  |
| 13                   | 23  |
| 14                   | 21  |
| 15                   | 27  |

Yllä olevasta käy ilmi, että tätä keksintöä käyttämällä on mahdollista määrittää jatkuvasti pesuhäviö sulfaattiselluloosamassassa, kun se on valmiiksi pesty, sekä ilmoittaa tämä pesuhäviö tavalla, johon asiantuntijat ovat hyvin perehtyneet. Saatuja arvoja voidaan täten käyttää pesuhäviöiden säätämiseen halutulle tasolle.

### Esimerkki 2

Sulfiittimassatehtaassa pestiin massa joukossa silloja. Sen jälkeen kun massa oli pesty näissä silloissa, se johdettiin säilytysastiaan, jossa massaa pumpattiin jatkuvasti viimeiseen pesusuodattimeen. Samoin kuin esimerkissä 1 oli kuvion 1 mukainen mittalaite asennettu viimeisen pesusuodattimen jälkeen. Muuten meneteltiin tarkalleen samalla tavalla kuin esimerkissä 1 vain sillä poikkeuksella, että tässä tapauksessa pestiin sulfiittimassaa. Vastaavalla tavalla esitetään saadut mittausarvot taulukoissa 4, 5 ja 6.

Taulukko 4

| Näyte<br>n:o | Massan<br>tuotanto<br>kg/min | Massasuspensio                                    |                       |  | Laimennusneste                                    |                       |  | kg happea/<br>ton massaa |
|--------------|------------------------------|---|-----------------------|--|---|-----------------------|--|--------------------------|
|              |                              | Virtaus<br>Q <sub>24</sub><br>m <sup>3</sup> /min | Kalori-<br>rim.<br>mV | Pit.=<br>C <sub>24</sub><br>g/happea/l | Virtaus<br>V <sub>21</sub><br>m <sup>3</sup> /min | Kalori-<br>rim.<br>mV | Pit.=<br>C <sub>21</sub><br>g/happea/l |                          |
| 16           | 400                          | 13,3  | 0,37                  | 0,76                                   | 9,7   | 0,25                  | 0,50                                   | 37                       |
| 17           | 400                          | 13,3  | 0,32                  | 0,65                                   | 9,3   | 0,22                  | 0,43                                   | 35                       |
| 18           | 400                          | 13,3  | 0,31                  | 0,63                                   | 9,3   | 0,23                  | 0,45                                   | 28                       |
| 19           | 400                          | 10,3  | 0,39                  | 0,80                                   | 6,7   | 0,36                  | 0,73                                   | 28                       |
| 20           | 400                          | 10,3  | 0,20                  | 0,39                                   | 6,7   | 0,11                  | 0,19                                   | 20                       |
| 21           | 400                          | 10,3  | 0,19                  | 0,36                                   | 6,7   | 0,08                  | 0,12                                   | 20                       |

Yllä olevat arvot on saatu sovellettaessa tätä keksintöä. Yksityiset arvot on otettu niistä piirtureista, jotka seuraavat jatkuvasti massan pesua ja niinä ajankohtina, jotka vastaavat käsin tapahtunutta massanäytteiden ottoa. Käsin otetut ja analysoidut näytteet antoivat seuraavat tulokset.

Taulukko 5

| Näyte<br>n:o | Massasupsensio    |                          | Laimennusneste    |                          | Pesuhäviö                       |   |
|--------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|---------------------------------|---|
|              | COD<br>g happea/l | Na <sub>2</sub> O<br>g/l | COD<br>g happea/l | Na <sub>2</sub> O<br>g/l | COD<br>kg happea/<br>ton massaa | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>kg/ton<br>massaa |
| 16           | 0,74              | 0,23                     | 0,49              | 0,17                     | 38                              | 12  |

Taulukko 5 (jatkoa)

|    |      |      |      |      |    |    |
|----|------|------|------|------|----|----|
| 17 | 0,68 | 0,22 | 0,43 | 0,14 | 36 | 12 |
| 18 | 0,62 | 0,20 | 0,47 | 0,15 | 27 | 9  |
| 19 | 0,80 | 0,26 | 0,72 | 0,23 | 28 | 9  |
| 20 | 0,36 | 0,12 | 0,18 | 0,06 | 20 | 6  |
| 21 | 0,36 | 0,12 | 0,12 | 0,04 | 19 | 6  |

Jos verrataan taulukossa 4 olevia pesuhäviöarvoja vastaaviin taulukossa 5 oleviin arvoihin, havaitaan erittäin hyvä korrelaatio taulukossa 4 olevien, keksinnön mukaisesti saatujen arvojen ja taulukossa 5 olevien SCAN-C 30:73 mukaisesti käsin otettujen ja analysoitujen näytteiden välillä.

Ne arvot, jotka saatiin näytteistä analysoimalla COD-arvo käsin, asetettiin niitä millivolteissa olevia tuloksia vastaan, jotka saatiin keksinnön mukaisessa jatkuvassa kalorimetrisessä mittauksessa ja tällöin osoittautui, että saatiin seuraava yhteys

$$C = 2,18 x - 0,05$$

jossa x on kalorimetrista saatu signaali millivolteissa

c on nesteen sisältämä liuenneen saastuttavan aineen pitoisuus vastaten kulutetun hapen määrää g/l.

Tämän kaavan avulla laskettiin taulukossa 4 esitetyt pitoisuudet  $C_{24}$  ja  $C_{21}$ . Jos tehdään vertailuja tämän kaavan ja sen kaavan välillä, joka saatiin pestäessä sulfaattimassaa esimerkin 1 mukaisesti, havaitaan, että kaavat poikkeavat paljon toisistaan. Tämä selittyy siten, että massasuspensionesteessä oleva liuennut saastuttava aine sulfiittitehtaissa luovuttaa paljon vähemmän lämpöä reagoidessaan alikloorihapokkeen kanssa, kuin sulfaattimassassa oleva liuennut saastuttava aine. Kuten aikaisemmin on mainittu, on varminta määrittää yllä ilmoitettu yhteys millivolteissa olevan tuloksen ja grammoissa/litra olevan liuenneen, saastuttavan aineen pitoisuuden välillä nesteessä kussakin erillistapauksessa, ts. jokaisessa sulfiittimassatehtaassa.

Taulukosta 5 voidaan myös laskea yhteys pesuhäviön välillä ilmaistuna COD-arvona ja natriumina. Saatiin seuraava yhteys

$$Na_2O = COD \cdot 0,32$$

Huomaa, että sulfiittimassateollisuudessa ilmaistaan natriumin pesuhäviö yksiköissä g Na<sub>2</sub>O/l tai kg Na<sub>2</sub>O/ton massaa. Tämän yhteyden avulla voidaan keksinnön mukaisesti mitattu pesuhäviö muuntaa yksiköiksi kg Na<sub>2</sub>O/ton massaa, mikä käy ilmi alla olevasta taulukosta.

Taulukko 6

| <u>Näyte n:o</u> | <u>Pesuhäviö kg Na<sub>2</sub>O/ton massaa</u> |
|------------------|--|
| 16               | 12   |
| 17               | 12   |
| 18               | 9  |
| 19               | 9  |
| 20               | 6  |
| 21               | 9  |

Yllä olevasta käy ilmi, että pestäessä sulfiittimassaa (kuten sulfaattimassakin) käyttämällä tätä keksintöä on mahdollista seurata jatkuvasti massan pesuhäviötä samoin kuin ilmoittaa tämä pesuhäviö tavalla, johon asiantuntijat ovat hyvin perehtyneet. Saatuja arvoja voidaan täten käyttää pesuhäviöiden säätämiseen halutulle tasolle.

Vaikkakin esitys on ensisijassa käsitellyt kemiallisen massan pesua ja pesutuloksen jatkuvaa seuraamista, ts. pesuhäviön mittausta, on keksintö sovellettavissa myös puolikemiallisen, kemiallismekaanisen ja mekaanisen massan pesuun. Mekaanista massaa valmistettaessa ei käytetä lainkaan kemikaaleja kuidutuksessa, minkä vuoksi massaa ei tavallisesti pestä valmistuksen jälkeen. Siinä tapauksessa, että mekaaninen massa valkaistaan ja halutaan pestä massa valkaisun jälkeen, voidaan tätä keksintöä edullisesti soveltaa.

Keksintöä ei ole myöskään rajoitettu käytettäväksi selluloosamassan pesuun, vaan se on sovellettavissa suspensioiden pesuun yleensä. Muita alueita, joilla keksintöä voidaan edullisesti käyttää, ovat esimerkiksi lietteen pesu puhdistuslaitoksissa ja suspensioiden pesu sokeritehtaissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä suspensionesteen lisäyksen säätämiseksi suspensioiden, erityisesti liuennutta, saastuttavaa ainetta sisältävien kuitususpensioiden jatkuvaksi pesemiseksi, jossa suspensionesteen liuennut saastuttava aine vaihdetaan peräkkäin puhtaampaan suspensionesteeseen, ja mitataan jatkuvasti pesuhäviö, ja mitatun pesuhäviön perusteella säädetään tuoreen suspensionesteen (pesuneste) lisäystä niin, että saadaan haluttu pesuhäviön arvo, t u n n e t t u siitä, että pesuhäviö saadaan mittaamalla se liunneen saastuttavan aineen määrä, joka seuraa suspensiota päätetyn pesun jälkeen määrittämällä pestyn suspension tilavuusvirtaus, nestepitoisuus ja nesteen sisältämän liunneen saastuttavan aineen pitoisuus.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pestyn suspension nestepitoisuus mitataan laimentamalla poistuvaa suspensiota yhden tai useampia kertoja syötetyn nestemäärän mittauksen aikana, minkä jälkeen syntyvän suspensiovirran tilavuusvirtaus määritetään.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syntyvän suspensiovirran väkevyys määritetään.

4. Patenttivaatimusten 2-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimennusnesteen sisältämän liunneen, saastuttavan aineen pitoisuus mitataan ja että tällöin saatu liunneen, saastuttavan aineen määrän arvo vähennetään mitatun liunneen, saastuttavan aineen määrän arvosta suspensionesteessä päätetyn pesun jälkeen.

5. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuoreen suspensionesteen sisältämän liunneen saastuttavan aineen pitoisuus mitataan ja että tällöin saatu liunneen, saastuttavan aineen määrän arvo vähennetään mitatun liunneen saastuttavan aineen määrän arvosta suspensionesteessä päätetyn pesun jälkeen.

6. Patenttivaatimusten 2-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensionesteen, laimennusnesteen ja/tai pesunesteen sisältämän liunneen, saastuttavan aineen pitoisuus mitataan antamalla tämän aineen reagoida hapetusaineen kanssa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine muodostuu alikloorihapokkeesta.
8. Patenttivaatimuksen 6 ja 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensionesteen sisältämän liuenneen, saastut-tavan aineen pitoisuus määritetään kalorimetrissa tietä.

#### Patentkrav

1. Förfarande för att reglera tillsatsen av suspensionsvätska vid kontinuerlig tvättning av suspensioner, speciellt fibersus-pensioner, innehållande löst förorenande substans, varvid suspen-sionsvätskans lösta förorenande substans successivt utbytes mot renare suspensionsvätska och tvättförlusten, kontinuerligt mätes och tillsatsen av färsk suspensionsvätska (tvättvätska) regleras på grundval av den uppmätta tvättförlusten så, att önskat värde på tvättförlusten erhålles, k ä n n e t e c k n a t därav, att tvättförlusten erhålles genom mätning av mängden löst förorenande substans som medföljer suspensionen efter avsluten tvättning, var-vid bestämmes den tvättade suspensionens volymflöde, vätskeinhåll och vätskans halt av löst förorenande substans.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den tvättade suspensionens vätskeinhåll mätes genom att den från tvätten utgående suspensionen spädes en eller flera gånger under uppmätande av mängden tillförd vätska, varpå den upp-komna suspensionsströmmens volymflöde bestämmes.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den uppkomna suspensionsströmmens koncentration be-stämmas.
4. Förfarande enligt patentkraven 2-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att spädvätskans halt av löst förorenande substans mätes och att det därvid erhållna värdet på mängden löst förorenande substans frändrages värdet på den uppmätta mängden av löst förore-nande substans i suspensionsvätskan efter avslutad tvättning.
5. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den färska suspensionsvätskans halt av löst förorenande substans mätes och att det därvid erhållna värdet på mängden löst

förorenande substans frändrages värdet på den uppmätta mängden av löst förorenande substans i suspensionsvätskan efter avslutad tvättning.

6. Förfarande enligt patentkraven 2-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionsvätskans, spädvätskans och/eller tvättvätskans halt av löst förorenande substans mätes genom att låta denna substans reagera med ett oxidationsmedel.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet utgöres av underklorsyrlighet.

8. Förfarande enligt patentkravet 6 och 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionsvätskans halt av löst förorenande substans bestämmes på kalorimetrisk väg.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 753501 (D 21 C 9/06).

