



NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132878

(51) Int. Cl.² D 21 C 7/12

(21) Patentsøknad nr. 1826/71

(22) Inngitt 13.05.71

(23) Løpedag 13.05.71

(41) Alment tilgjengelig fra 16.11.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.10.75

(30) Prioritet begjært 15.05.70, Sverige, nr. 6795/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til bestemmelse av betingelser som er nødvendige for på en kontrollert måte å oppnå tre-masse med en forutbestemt kappaverdi.

(71)(73) Søker/Patenthaver MO OCH DOMSJÖ AKTIEBOLAG,
Fack, 891 01 Örnsköldsvik,
Sverige.

(72) Oppfinner NORÉUS, Sture Erik Olof,
Örnsköldsvik, Sverige.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 106354, 122466
Norsk utl. skrift nr. 129101
US patent nr. 2466290, 3553075
Tappi, Vol. 51, 10. okt. 1968, s. 40A-43A.

Formålet med en kokningsprosess er å løse cellulosefibrene fra veden, med minst mulig skade på celluloseinnholdet. I denne hensikt behandles veden i sulfatprosessen ved høy temperatur med en alkalisk kokevæske som i det vesentlige består av natriumhydroksyd og natriumsulfid for å ekstrahere ligninet fra veden, og derved løse cellulosefibrene. Denne prosess kalles ligninutløsning. Ligninutløsningen gjør det også mulig å oppnå en sterk cellulosemasse med en høy lyshetsgrad og varighet, etter at cellulosemassen er behandlet med blekende kjemikalier.

Graden av ligninutløsning som er nødvendig er avhengig av hva sulfatmassen skal brukes til, selv om omkostningene ved råstoffene også spiller en viktig rolle. Derfor er, ved fremstilling av

132878

helt bleket cellulosemasse, den ønskede grad av ligninutløsning delvis bestemt av omkostningene for ved og blekekjemikalier, og delvis av de tekniske egenskaper som kreves ved massens bruk, slik som f.eks. i papirproduksjonen. Vanligvis trenges det desto mindre blekekjemikalier for å oppnå en spesiell lyshetsgrad i massen, jo større ligninutløsningsgraden oppnådd i kokeren er. Den resulterende reduksjon i kjemikalieforbruket motvirkes imidlertid av et redusert masseutbytte og en reduksjon i massens styrke. På den annen side, hvis ligninutløsningsgraden er mindre er resultatet en økning i omkostninger for blekekjemikalier, og samtidig en økning i volumet av kjemikaliespill, noe som er uønsket med henblikk på pleie og beskyttelse av omgivelsene.

Ved å ta med i regningen den ønskede massekvalitet, de aktuelle råstoffomkostninger og pleien og beskyttelse av omgivelsene, er det mulig å bestemme den ligninutløsningsgrad som er krevet for å oppnå den maksimale økonomiske fordel ved massekokning. Ligninutløsningsgraden er bestemt av vedkvaliteten, den mengde kjemikalier som chargerer til systemet pr. tonn tørrved, forholdet ved/væske og intensiteten av kokebetingelsene, dvs. koketiden og koketemperaturen.

Med vedens kvalitet menes først og fremst hvor mye alkali som trenges for å løse utligninet av massen til en spesiell kappaverdi under vanlige betingelser. Den nødvendige mengde alkali er avhengig av vedens tilstand, slik som forholdet av kvist og bark, såvel som vedens kjemiske sammensetning. Det er imidlertid vanskelig, før massekokningen å bestemme hvor mye alkali som er nødvendig for å koke en spesiell sats ved, og derav følger at det er vanskelig på forhånd å bestemme hvor mye alkali som er nødvendig for å oppnå masse med en ønsket kappaverdi.

Mengden kjemikalier som chargerer til systemet pr. tonn tørr ved er først og fremst bestemt av tre variable, nemlig mengden tørr ved som chargerer til systemet, mengden hvitlut som chargerer til systemet og sammensetningen og styrken av hvitluten. Av disse, kan kvaliteten på hvitluten som chargerer til systemet og styrken og sammensetningen av væsken bestemmes med stor nøyaktighetsgrad, men kvantiteten av tørrved i kokeren er meget vanskeligere å bestemme nøyaktig. Det er forskjellige grunner for dette, den viktigste er vanskeligheten i å bedømme fuktighetsinnholdet i flisen, og variasjoner i den volumetriske vekten av veden, dvs. dens tetthet, og pakningsgraden av flisen i kokeren. Som et resultat av dette er det praktisk talt umulig med noen særlig nøyaktighetsgrad å bedømme hvor mye tørr ved

132878

det er i kokeren for en gitt kokesats, noe som betyr at man må nøye seg med et grovt overslag. Fuktighetsinnholdet i vedflisen og kvantiteten av tørrved i kokeren byr også på store feilkilder ved bestemmelse av forholdet ved til væske.

Intensiteten av kokeprosessen påvirker også ligninutløsningen sterkt. Det er derfor nødvendig å holde god kontroll både med temperatur og tid ved kokingen. Således er satskokingsprosesser vanligvis utført i henhold til en spesiell tids- og temperaturplan, og ligninutløsningsgraden som ble oppnådd med massen i et prøveforsøk ved en spesiell kokeprosess ble brukt som et mål for å bestemme den nødvendige mengde alkali ved et antall etterfølgende sats for å oppnå en ønsket ligninutløsningsgrad. Denne fremgangsmåte resulterte imidlertid i masse av ikke enhetlig kvalitet, fordi veden ikke er enhetlig fra sats til sats.

Det er gjort forsøk for å forbedre enhetligheten ved ligninutløsningsgraden ved å opprettholde enhver kontroll over de variable som influerer ligninutløsningen. Imidlertid er det funnet at det er ekstremt vanskelig å måle fuktighetsinnholdet i flisen nøyaktig, og det er ingen brukbar metode til måling av vedkvaliteten i råstoffet. Indirekte metoder slik som å bestemme lignininnholdet i kokevæsken eller dennes pH har ikke vært vellykket, på grunn av unøyaktigheten ved de måleinstrumenter som er tilgjengelige.

U.S.-patentnr. 3.553.075 foreslår å regulere hydroksyd-konsentrasjonen i massekokingsvæsken ved å bestemme den forskjellige ledningsevne i væsken på forskjellige trinn i kokeprosessen, og justere hydroksydkonsentrasjonen etter en på forhånd oppsatt kurve over ledningsevne mot hydroksydionekonsentrasjonen. Målet er å overvåke alkalikonsentrasjonen i løpet av kokingen. Ledningsevnen måles før og etter nøytralisering, og holdes på et ønsket nivå gjennom kokingen, ved tilsetning av hvitlut eller svartlut, eller ved å justere koketemperaturen og/eller tiden. Imidlertid gir denne metode ved bestemmelse av den forskjellige ledningsevne ikke noe bedre resultat enn direkte ledningsevne målinger av den varierende kokevæske, og det er ikke mulig å oppnå en enhetlig koking som kan frembringe masse med en på forhånd bestemt kappaverdi ved denne fremgangsmåte.

I henhold til foreliggende oppfinnelse frembringes det en fremgangsmåte hvor man med betydelig nøyaktighet kan bestemme de betingelser som er nødvendige for en hvilken som helst ønsket ligninutløsningsgrad, og således gjøre det mulig å fremstille sulfatmasse av

132878

reproduserbar enhetlig kvalitet. I fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse, kokes veden til en ønsket kappaverdi under kokebetingelser bestemt på grunnlag av "H" faktoren bestemt fra et diagram av "H" faktoren mot kappaverdien over et alkalitetsområde (uttrykt i gram/liter NaOH) som tilsvarende de alkaliteter som er nødvendig for koking av den vedtype som er valgt. En gruppe slike kurver, en for hver av en rekke alkaliteter innen et slikt område, tjener som referansediagram. Alkaliteten av en eller flere prøver tatt på et tidlig trinn av en kokevæske brukt til å koke samme vedtype, bestemmes ved titrering med en syre til et slutt punkt bestemt som ledningsevnen relativt konstante grenseverdi i prøven, som oppnås etterhvert som ledningsevnen minker i løpet av syretitreringen. Således danner alkaliteten i prøven, oppnådd ved denne målingen, kurven i referansediagrammet egnet for denne type ved, og fra denne kurve valgt på denne måte avleses "H" faktoren som passer for å oppnå en sulfatcellulosemasse med en forutbestemt kappaverdi. "H" faktoren bestemmer på sin side koketiden og/eller koketemperaturen for den ønskede ligninutløsningsgrad.

I fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse, for å oppnå en prøve på den alkaliske væske til bestemmelse, begynnes sulfatkokingen på i og for seg kjent måte, ved chargering og grundig blanding av treflis og alkalisk kokevæske i kokeren. Sulfatkokewæske er, som i og for seg kjent, en vandig oppløsning av alkali, vanligvis NaOH og Na_2S .

Kokingen settes deretter igang, og tillates å fortsette for en første kokeperiode i løpet av hvilken minst 20 og opptil 85%, helst fra 40 til 75% av det opprinnelige tilsatte alkali er forbrukt, hvorefter det tas en prøve av kokevæskan, og denne titreres med en syre til slutt punktet bestemt som prøvens grenseledningsevne. Således kan det etter behag brukes enten en gradvis eller hurtig økning av temperaturen i løpet av den første koking, men det bør brukes omtrent den samme hastighet i økningen etterpå. Bestemmelsen er vanligvis kun gyldig for de første oppvarmingshastigheter og for temperaturer omtrent tilsvarende de da prøven ble tatt.

Ved preparering av masseprøver for titrering, kan hastigheten i temperaturøkningen være innen området fra omkring $0,1^{\circ}\text{C}$ pr. minutt til omkring 25°C pr. minutt, helst fra omkring $0,5^{\circ}$ til omkring 10°C pr. minutt.

I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse er det.

132878

funnet at den kurve man oppnår ved å føre ledningsevne som en funksjon av kvantiteten av syre chargert til prøven er asymptotisk, og meget karakteristisk. Når syre tilsettes minker ledningsevnen til å begynne med raskt, men etter at en viss mengde syre er tilsatt (avhengig av prøvens alkalitet), blir forandringen i ledningsevne ved ytterligere tilsetning av syre meget liten, eller forsvinner helt. Punktet hvor forandringen i ledningsevne blir ubetydelig eller forsvinner, utgjør sluttpunktet, og dette punktet betegnes av en forandring i kurvens helling. Dette punkt betegnes som ledningsevnenes grenseverdi, og er det punkt hvor ledningsevnen blir relativt konstant. Reproducerbar bestemmelse med god nøyaktighet av alkalikonsentrasjonen i alkalisk kokevæske er meget vanskelig. Ved bestemmelsen i henhold til foreliggende oppfinnelse er det vesentlig å fastslå at den alkalimengde som er forbrukt ved kokingen, inntil det tidspunkt hvor prøvene tas, men det er ikke mulig å gjøre dette direkte ved bruk av en ledningsevнемåler. En ledningsevнемåler gir ikke noen nøyaktig avlesning som en absolutt verdi fordi mange ioner bidrar til ledningsevnen, uten at de hjelper eller innvirker på kokingen. Av denne grunn er det meget overraskende og uventet at denne bestemmelse kan skje reproducerbart og nøyaktig ved syretitrasjon, til det sluttpunkt hvor ledningsevnen når et tilnærmet konstant nivå, og at en slik alkalikonsentrasjon gjør det mulig å bestemme "H" faktoren som er nødvendig for å oppnå sulfatmasse med en hvilken som helst kappaverdi. Som en konsekvens av dette er syretitrasjonens fremgangsmåte og det valgte sluttpunkt meget viktige trekk ved foreliggende oppfinnelse.

Figurene 1a til 1e viser typiske syretitreringskurver oppnådd i overensstemmelse med fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse, hvor ledningsevnen er ført mot den mengde av syre som er tilsatt. Punktet hvor ledningsevnen når eller tilnærmer seg en grenseverdi er valgt som sluttpunkt, og er betegnet P på tegningene. Det er en figure for hvert av arbeidseksemplene 1a til 1e og tallene i figurene er tatt fra arbeidseksemplene 1a til 1e som man vil se nedenfor.

Figur 2 viser en kurve for "H" faktoren mot prosent alkali regnet som NaOH.

Figur 3 viser en referansekurve, med en gruppe kurver for "H" faktoren mot kappaverdien for en serie alkalikonsentrasjoner i området fra 12,5 gram/liter til 40 gram/liter NaOH.

132878

Figur 4 er en skjematisk tegning av en brukbar apparatur til utførelse av fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Innretning eller måleren til bestemmelse av ledningsevnen er ikke vesentlig. En hvilken som helst innretning eller måler til ledningsevнемåling kan brukes. En brukbar ledningsevнемåler er utstyrt med en referanseelektrode, f.eks. "Kemotron", utstyrt med fire elektroder, som registrerer elektrisk ledningsevne i forskjellige syrecharger.

Syren som brukes ved titreringen kan være en uorganisk eller organisk syre, helst en uorganisk syre, og helst en syre som er ikke oksyderende ved titreringsbetingelsene. Syren brukes i fortynnet vandig oppløsning. Normaliteten til oppløsningen er ikke vesentlig, og kan være innen området fra omkring 0,1 til omkring 6 N. Foretrukne syrer er svovelsyre og saltsyre. Svovelsyre har fordelene av et høyt svovelinnhold, noe som stemmer overens med kokevasken. Andre uorganiske syrer, slik som ortofosforsyre, bromhydrogensyre, jodhydrogensyre, metafosforsyre og pyrofosforsyre kan også brukes, såvel som organiske syrer slik som eddiksyre, maursyre, triklor-eddiksyre og propionsyre. Sterkt oksyderende syrer slik som persvovelsyre og salpetersyre kan brukes under spesielle betingelser, men bør vanligvis unngås.

Mengden av syre som tilsettes under titreringen inn til sluttpunktet tilsvarende mengden alkali som er tilstede, og sistnevnte kan derfor bestemmes ved beregning ut fra mengden av syre. Alkalinnholdet beregnes som NaOH i gram/liter.

Alkalikonsentrasjonen gjør det mulig å velge den riktige kurve til bestemmelse av "H" faktoren for en gitt (ønsket) kappa-verdi i referansekurven. Referansekurven er sammensatt av en gruppe kurver, en for hver alkalikonsentrasjon (NaOH i gram/liter), ved hvilken en koking kan utføres i hele området av brukbare alkalikonsentrasjoner. En referansekurve settes opp for hver tresort som kan kokes, for eksempel for vanlig gran, edelgran, furu, bjørk, eukalyptus, bøk, ek, lønn, poppel, seder, hemlokkgran, kirsebær, kastanje, Johannesbrød-tre og alm, og kurvene er basert på kappa-verdiene som er oppnådd for masser fremstillet med gitte "H" faktorer i den koker som skal brukes. Således vil hvert anlegg lage sine egne referansekurver empirisk, basert på virkelig kokingserfaring for det treslag som skal kokes.

Etter at den riktige kurve for den bestemte alkalikon-
sentrasjon er fastslått, kan "H" faktoren for kappaverdien av den
ønskede masse avleses, og fra "H" faktoren kan koketemperaturen og
koketiden fastslås.

"H" faktoren tilsvarer en kokeenhet, og representerer
antall timer av koking ved 100°C. Ved høyere temperatur kan flere
kokeenheter gjøres ferdig i en gitt tid, og ved lavere temperatur
ferre. Således er "H" faktoren et mål for hvor meget koking som er
nødvendig - ved 100°C eller ved temperaturer over eller under 100°C.

I virkeligheten kan en hvilken som helst koketempere-
tur benyttes i fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse,
innen området fra omkring 150° til omkring 190°C, og koketiden kan
også varieres meget, fra omkring 1 minutt til omkring 10 timer, helst
fra omkring 160° til omkring 180°C i omkring 15 minutter til omkring
3 timer. "H" faktoren bestemmer hvor lang kokingen må være ved en
valgt temperatur og omvendt, for en gitt kappaverdi, ved den alkali-
konsentrasjon som ble bestemt ved titrasjon.

"H" faktoren er beskrevet av Vroom, Pulp and Paper
Magazine of Canada 1957, sidene 228 til 231.

De første trinn i utviklingen av "H" faktoren var å
fastslå relative reaksjonshastighetsverdier tilsvarende områder av
temperaturnivåer. Vroom fastsatte vilkårlig reaksjonshastigheten
ved 100°C som enhet, og hastigheter ved alle andre temperaturer var
avhengig av denne standard. Arrheniusligningen ble brukt i formen

$$\ln k = B - A/T$$

hvor

K = reaksjonshastigheten,
T = absolutt temperatur, og
B og A er konstanter.

Verdien for A ble basert på arbeidet av Larocque og
Maass, Canadian Journal of Research, B19:1-16 (1941). Derav følger
at ved den vilkårlige valgte enhetshastighet ved 100°C, blir lig-
ningen

$$0 = B - 16,113/373,$$

og den relative hastighet ved enhver annen temperatur er gitt ved

$$\ln^{-1}(43,20 - 16,113/T).$$

Tabeller over verdiene for disse reaksjonshastigheter
kan deretter settes opp for et hvilket som helst ønsket temperaturom-
råde:

132878

Tabell I.

Relative hastighetsverdier for "H" faktoren ved sulfatmassekoking.

	Relativ hastighet	Temperatur °C	Relativ hastighet	Temperatur °C	Relativ hastighet	Temperatur °C
5	1	100	25	130	401	160
	1	101	28	131	435	161
	1	102	31	132	471	162
	1	103	34	133	511	163
	2	104	37	134	563	164
10	2	105	41	135	610	165
	2	106	45	136	661	166
	2	107	49	137	716	167
	2	108	54	138	777	168
15	3	109	60	139	855	169
	3	110	66	140	927	170
	3	111	73	141	1005	171
	4	112	79	142	1089	172
	4	113	87	143	1180	173
20	5	114	96	144	1279	174
	5	115	105	145	1387	175
	6	116	114	146	1503	176
	7	117	126	147	1629	177
	7	118	138	148	1766	178
25	8	119	150	149	1914	179
	9	120	165	150	2042	180
	10	121	182	151	2213	181
	11	122	197	152	2398	182
	12	123	217	153	2600	183
30	14	124	236	154	2818	184
	15	125	260	155	3054	185
	17	126	281	156	3258	186
	18	127	305	157	3531	187
	20	128	336	158	3827	188
35	22	129	364	159	4082	189

Ved bruk av disse relative hastighetsverdier, kan en kurve med hastighet mot tiden i timer settes opp for en hvilken som helst kokesyklus, og arealer under en slik kurve betegner "H" faktoren.

"H" faktoren representerer antall kokeenheter pr. time ved 100°C. Det totale antall av kokeenheter som trenges, "H" faktor-

verdien fra referansekurven, kan oppnås ved bruk av tabellen ovenfor som et flerdobbelt av de lavere antall enheter pr. time ved lavere temperaturer eller som en del av de høyere antall enheter pr. time ved høyere temperaturer.

Som et forenklet eksempel kan man anta at "H" faktoren fra referansekurven er 401. Derav følger at den ønskede kappaverdi kan oppnås etter ekvivalenten for en times koking ved 160°C, eller to timers koking ved 152°C, eller tre timers koking ved 147°C, eller en halv times koking ved 168°C. Dette er et overforenklet eksempel fordi kokingen i praksis ikke utføres kun ved temperaturen i tabellen, men over en gradvis oppvarming til koketemperaturen, og "H" faktoren representerer kokeenhetene over hele kokesyklusen. Derfor er beregningen noe mer komplisert, og i virkeligheten representerer "H" faktoren for en hvilken som helst kokesyklus arealet under en kurve for den relative hastighet mot tiden. Således bestemmer "H" faktoren formen på en hvilken som helst av et uendelig antall kurver som kan brukes for en gitt koking. Som ytterligere et eksempel kan det antas at "H" faktoren er 1594. For å oppnå en slik "H" faktorverdi, kan man bruke en kokesyklus på 1 1/2 time mens temperaturen stiger fra 80°C til 170°C, og 1 1/2 time ved 170°C i det siste koketrinn. Dette er vist ved følgende beregning:

Tabell II.

	Tid fra start (timer)	Temp. °C	Relativ reaksjons-hastighet	Gjennom-snittelig hastighet	Tidsintervall (timer)	= "H" faktor ¹
5	0,00	80	0	0	x 1/4	= 0
	0,25	95	0	2	x 1/4	= 1
10	0,50	110	3	9	x 1/4	= 2
	0,75	125	15	41	x 1/4	= 10
15	1,00	140	66	163	x 1/4	= 41
	1,25	155	260	594	x 1/4	= 149
	1,50	170	927	927	x 1 1/2	= 1391
3,00	170	927				
20					Sum	= 1594

¹Beregnet til nærmeste hele tall.

I beregningen overfor, i den delen av syklusen med stigende temperatur, er det benyttet gjennomsnittet av de relative hastighetsverdier i perioder på et kvarter. Selv om dette er en tilnærming, er det tilstrekkelig for de fleste formål. Mere nøyaktige tilnærmelser kan oppnås ved å benytte mindre tidsintervaller, eller

132878

man kan benytte andre fremgangsmåter, slik som Simpsons regel eller den trapezoidale regel.

Således kan hvilke som helst betingelser for koketemperatur og tid som gir den "H" faktor som er bestemt, brukes.

Det kan benyttes en computer for beregning av "H" faktoren og kokebetingelsene ut av "H" faktoren, og computeren kan også tilpasses automatisk regulering av kokingen ved å sende direkte signaler til reguleringstavlen for å etablere kokebetingelsene.

I en kontinuerlig eller i en satsprosess, er det mulig å tilpasse prøvetakingen til den spesielle koker som brukes, f.eks. ved bruk av kontinuerlige sulfatkokere av den type som har to kokesoner, med kokesekvensen regulert i nevnte soner. Til og med i tilfelle satskoking, kan det tas mer enn en prøve hvis det passer, for å ha større kontroll over kokesekvensen. Imidlertid er det funnet at kokesekvensen fullt ut kan etableres ut fra de resultater som fremkommer fra en enkelt prøve målt i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Ved vanlig massekokning brukes samme temperatur og tidsplan for alle kokingene i en satsdrift, eller kontinuerlig, fra dag til dag, ved kontinuerlig drift. Ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse, varieres i motsetning til dette kokebetingelsene for hver sats ved satsvis drift, eller kontinuerlig ved kontinuerlig drift, i henhold til den "H" faktor som er bestemt for den spesielle sats som kokes, ut fra prøven. Slik variasjon kan utføres på koketemperaturen eller koketiden, eller begge deler, og denne type variasjon er den vanlige, men det er også mulig å justere alkalkonsentrasjonen ved tilsetning av enten vann, svartlut eller alkali for å flytte over på en annen alkalkonsentrasjonskurve i referanse-diagrammet, og på den måten oppnå en gunstigere eller mere passende "H" faktor. Det kan være ønskelig, men det er ikke nødvendig, å ta en ny prøve, hvis det tilsettes mere alkali, fordi nærværet av en høyere alkalkonsentrasjon kan påvirke veden på en forskjellig måte. Hvis det ytterligere alkali tilsettes på et senere trinn av kokingen, er imidlertid virkningen minimal, og en ny prøve er unødvendig.

Apparaturen vist i fig. 4 er tegnet for en kontinuerlig kokeprosess. Flisen mates gjennom en forvarmer 2 hvor de oppvarmes ved damp og varmgass tilført ved rørledningene 25 og 22, og føres deretter kontinuerlig over høytrykksmateren 10 og rørledningen 3 til kokeren 1 ved hjelp av kokevæske som sirkulerer i rørledningen 11. Kokeren er en lang reaktor gjennom hvilken flisen og vasken beveger

seg ved fast hastighet, mens temperaturen justeres ved de dampoppvarmede oppvarmere 4 for væsken som sirkuleres gjennom rørledningene 6, 7, 8 og 9 for å oppnå den ønskede hastighet i temperaturstigning og koketemperatur. Rørledninger for væskeprøver går fra rørledningene 8 og 9 til analysatoren (ikke vist) for alkali, som virker på samme måte som ovenfor nevnt. Måleren styrer en computer (ikke vist) som er programmert til å justere temperaturen ved de dampoppvarmede oppvarmere 4, og på denne måte regulere kokingen ved hjelp av foreskrevne variasjoner i koketemperaturen.

Forholdsregler er også tatt for å justere alkalikonsentrasjonen ved tilsetning av hvitlut og svartlut gjennom rørledningene 14 og 15 hvis dette viser seg å være ønskelig.

Massen fjernes fra bunnen av kokeren og føres til blåsetanken gjennom rørledning 17. Brukt svartlut føres til gjenvinningsanlegget gjennom rørledningene 18 og 19 og fordamperene 20 og 21, mens de varme gasser fra fordamperene føres gjennom rørledningene 22, 23 og 24 til kondensatorene og forvarmeren.

Massen har en i det vesentlige konstant kappaverdi, på grunn av reguleringen av kokebetingelsene i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Foreliggende eksempler viser foretrukne utføringsformer av foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1.

Fem forskjellige satser, A til E, med furuflis ble chargert til en satskoker sammen med vanlig NaOH-Na₂S sulfatkokevæske. Mengdene av ved og kjemikalier som ble chargert til kokeren i hver sats ble nøyaktig bestemt og målt. Variasjoner i vedkvaliteten ble ikke tatt med i betraktning.

Alkalicharge	20% aktivt alkali (som NaOH)
Sulfiditet	30%
Forhold ved/væske	1:3,5 kg/liter
Hastighet for temperaturøkning i begynnelsestrinnet fra 80° til 170°C	0,5°C pr. minutt.

Etter at kokeren var oppvarmet til en temperatur på omtrent 140°C, ble det tatt en 100 ml prøve av kokevæsken, og denne ble titrert med 2,5 N vandig svovelsyre, mens måling av ledningsevnen ble målt med en ledningsevнемåler. Syretilsetningen ble fortsatt inntil ledningsevnen nådde en konstant verdi. Ledningsevnene ble ført opp i diagrammet og grenseverdien ble vist som en forandring i stigningen

132878

da endepunktet ble nådd ved P, slik som vist i figurene 1A til 1E.

Alkaliteten (som NaOH, gram/liter) bestemt i de fem kokevæskene var som følger:

Satsnr.	A	B	C	D	E
NaOH g/l	21,0	19,7	17,5	16,6	15,0

Denne satskoker var tidligere brukt til å opprette referansediagrammene vist i figurene 2 og 3, ved å utføre en serie kokinger, ved bruk av furuflis, ved de samme kokebetingelser, dvs. et forhold mellom kokevæske og ved på 3:5, en hastighet for temperaturstigningen fra 80°C til koketemperaturene på 0,5°C pr. minutt, og en endelig koketemperatur på 170°C og kappaverdiene til de oppnådde masser ble notert. Kappaverdiene ble oppført "H" faktoren, for hver alkalikonsentrasjon fra 12,5 gram pr. liter til 40 gram pr. liter NaOH, og referansediagrammet fremtrer som fig. 3. Alkalikonsentrasjonen ble også oppført mot "H" faktoren, og dette diagram fremtrer som fig. 2.

Kokebetingelsene for hver av satsene A til E bestemmes lett for å produsere masse med en ønsket kappaverdi ved i fig. 3 å velge den kurve som tilsvare alkalikonsentrasjonen i satsen, velge kappaverdien, og deretter avlese "H" faktoren av kurven.

Forbindelsen mellom kurvene i fig. 3 tilsvare også den empiriske formel

$$\text{kappaverdi} = \frac{k_1 A^2 + k_2}{A^2 \times H^{k_3}} \times 10^5$$

hvor

$$\begin{aligned} k_1 &= 0,1806 && A \text{ er alkalikonsentrasjonen som} \\ k_2 &= 80,7 && \text{NaOH i gram/liter.} \\ k_3 &= 0,9388 && H \text{ er "H" faktoren.} \end{aligned}$$

Verdiene for k_1 , k_2 og k_3 avhenger av hastigheten for temperaturøkninger før prøven er tatt, og koketemperaturen og tiden ved hvilken prøven ble tatt, og må bestemmes empirisk for hvert enkelt omriss av reaksjonsbetingelsene. Imidlertid er formelen anvendelig for alle kokebetingelser som kan brukes.

Ved bruk av ovenfor anførte formel ble "H" faktorene bestemt for hver enkelt av satsene A til E for å oppnå en masse med en kappaverdi på 33 ved denne alkalitet. Fra de på denne måte opp-

nådde "H" faktorer, ble koketiden ved 170°C beregnet i minutter, slik som vist i tabellen:

<u>Satsnr.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
"H" faktor	1740	1870	2160	2300	2650
Tid i minutter ved 170°C	90	98	117	126	172

De indikerte betingelser ble deretter benyttet. Kokeren ble oppvarmet til den maksimale temperatur av 170°C, og denne temperatur ble holdt for de fem enkelte satser i 90, 98, 117, 126 og 172 minutter henholdsvis, slik som beregnet. Kokeprosessen ble deretter avbrutt, og de oppnådde masser ble siktet og vasket, hvorefter deres kappaverdier ble bestemt. Man oppnådde følgende resultater:

<u>Satsnr.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Kappaverdi	32,1	33,3	32	32,8	33,5

Det er tydelig at den ihvert enkelt tilfelle oppnådde kappaverdi er svært nær den beregnede kappaverdi på 33.

For sammenligningens skyld, ble det gjort en annen serie på fem kokinger, ved bruk av samme type flis, og under de samme kokebetingelser som de brukt ved de nettopp beskrevne prøver, med det unntak at kokingen ble utført ved den maksimale temperatur i 120 minutter i hvert tilfelle, slik man normalt ville ha gjort uten beregningene i henhold til foreliggende oppfinnelse. Ved avsluttet kokeprosess ble de oppnådde masser siktet og vasket, hvorefter deres kappaverdier ble bestemt. Man oppnådde følgende resultater:

<u>Satsnr.</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
Kappaverdi	26,1	28,5	32,0	34,5	39,2

Fra disse prøver er det tydelig at massene hadde meget forskjellige kappaverdier, noe som viser at standardiserte betingelser ikke kan gi enhetlig resultat. På den annen side, gjorde fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse det mulig å overvinne slike forskjeller, og i hvert tilfelle å produsere en masse av enhet-

132878

lig kvalitet med en forutbestemt ligninutløsningsgrad.

Eksempel 2.

Furuflis fra samme sats og kokevæske ble chargert til den samme satskoker som brukt i eksempel 1, og kokt under følgende betingelser:

Alkalicharge	24% alkali (som NaOH)
Sulfiditet	30%
Forhold ved til væske	1:3,5 kg/liter
Hastighet av temperaturøkningen fra 80° til 170°C	0,5°C pr. minutt
Maksimal temperatur	170°C

Etter at temperaturen i koken hadde nådd 140°C, ble det tatt en prøve av kokevæsken, og alkaliinnholdet i væsken ble bestemt ved konduktometrisk titrasjon til 29,5 gram NaOH pr. liter. Ved bruk av den ovenfor nevnte formel, ble "H" faktoren for å oppnå en kappaverdi på omtrent 33 bestemt til å være 1200, noe som tilsvarer en koketid på 61 minutter ved 170°C. Etter at kokingen var ferdig under de foreskrevne betingelser, ble massen vasket og siktet. Kappaverdien i den oppnådde masse var 31,5, noe som er meget nær den beregnede verdi.

For sammenligning ble furuflis fra samme flissats kokt i to timer ved en maksimal temperatur på 170°C. De andre betingelsene var de samme som ovenfor beskrevet. Kappaverdien i den oppnådde masse var 19,9, noe som er langt fra den ønskede verdi.

Dette viser at fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse gir kontroll over variasjonene i alkalichargeringen blant annet forårsaket av ikke enhetlighet i kvantiteten av ved og alkali. Ved koking i henhold til en standardplan, ble det oppnådd en kappaverdi på 19,9, noe som betyr at styrken av massen var betraktelig redusert, mens masseutbyttet samtidig minket.

Eksempel 3.

Eksempel 2 ble gjentatt med bruk av furuflis tatt fra samme flissats som brukt i eksempel 2. Da temperaturen i koken hadde nådd 140°C, ble det tatt en prøve av kokevæsken, og "H" faktoren nødvendig for å oppnå en masse med en kappaverdi på 33 ble bestemt til å være 1300, ved bruk av ovenfor nevnte formel. Denne "H" faktor tilsvarer en koketid på 120 minutter ved en maksimal temperatur på 164°C. Fremgangsmåten ble deretter fortsatt som beskrevet, og da temperaturen i koken hadde nådd 164°C, ble temperaturen holdt i 120 minutter,

hvorefter kokingen ble avbrutt. Den oppnådde massen ved denne koking hadde en kappaverdi på 32, noe som er tilfredsstillende nært den beregnede verdi på 33.

P a t e n t k r a v

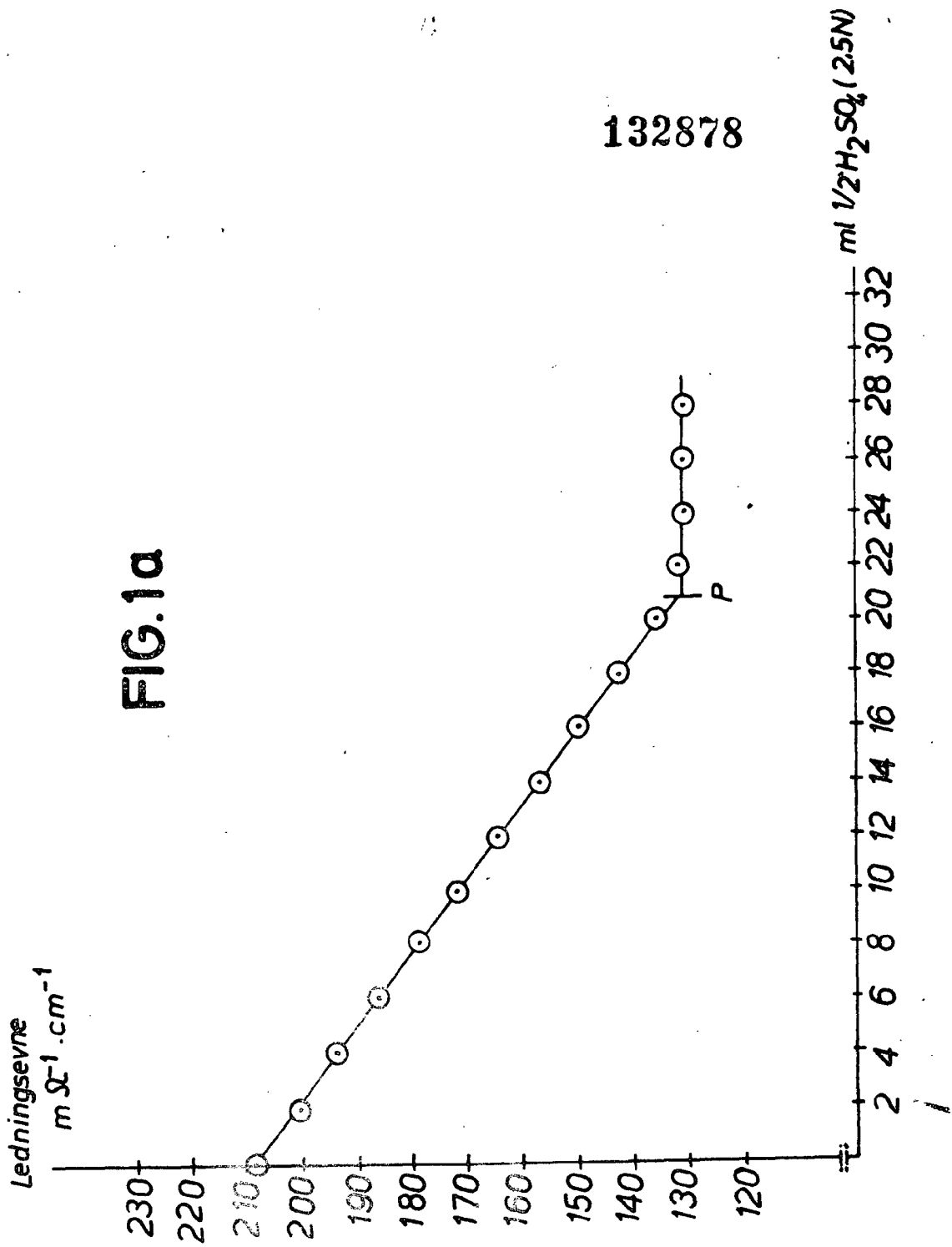
1. Fremgangsmåte ved fremstilling av sulfatmasse for å oppnå en masse med en på forhånd bestemt delignifiseringsgrad, og derved et på forhånd bestemt kappatall, hvor det under oppslutningen tas en eller flere prøver, og hvor disse prøver titreres med en syre, hvorpå prøvens ledningsevne bestemmes, og hvor de forskjellige faktorer som koketid, koketemperatur og eventuelt alkalikonsentrasjoner fastsettes under hensyntagen til de oppnådde måleverdier, k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte syretilsetning avbrytes før nøytralt punktet er nådd, nemlig ved det punkt da ledningsevnen er blitt konstant, og at kokebetingelsene fastslås under hensyntagen til de erholdte verdier, slik at det oppnås en masse med den ønskede delignifiseringsgrad.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at prøvetakingen som i og for seg kjent skjer når det er oppnådd god blanding av kokevæske og flis og når 20-85%, fortrinnsvis 40-75%, av det opprinnelig tilførte alkali er forbrukt.

3. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det ved titreringen som syre anvendes en sterk uorganisk syre, fortrinnsvis svovelsyre eller saltsyre.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at syren anvendes i form av en fortynnet oppløsning med en normalitet innenfor området 0,1-6N.

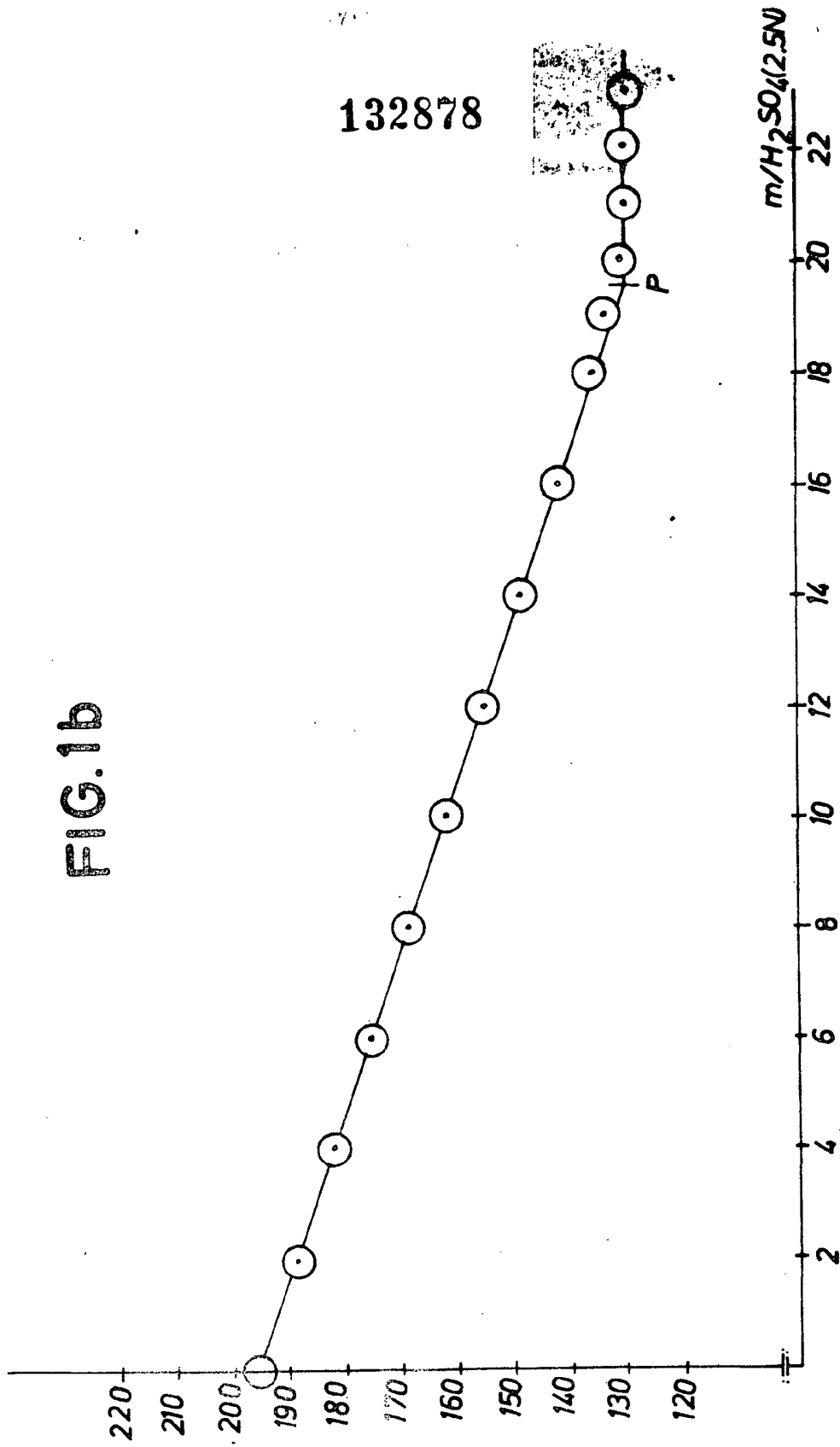
132878



132878

Ledningsevne
 $m\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$

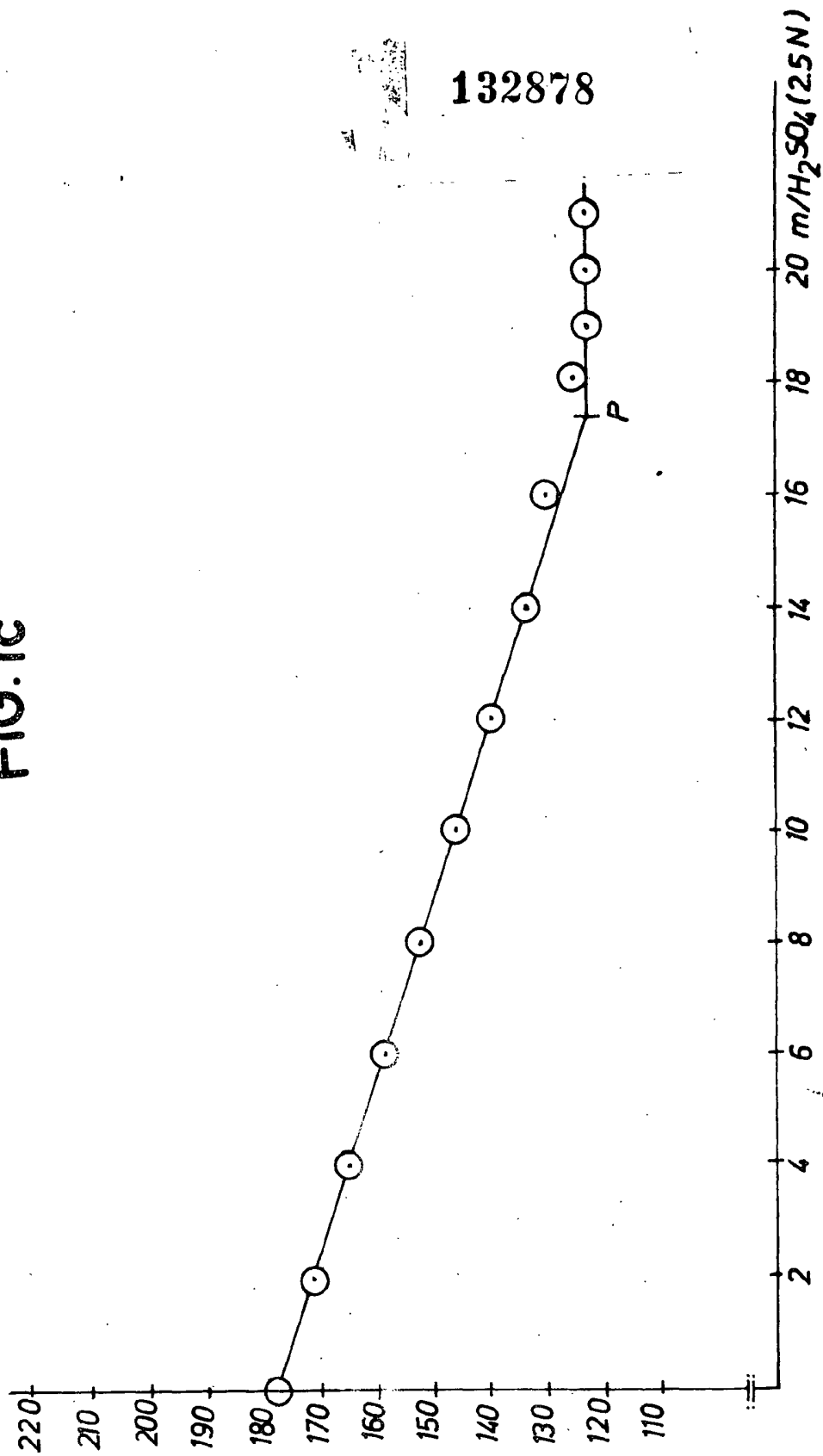
FIG. 1b



$m/H_2SO_4(2.5N)$

Ledningsevne
 $m\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$

FIG. 1c



132878

FIG.1d

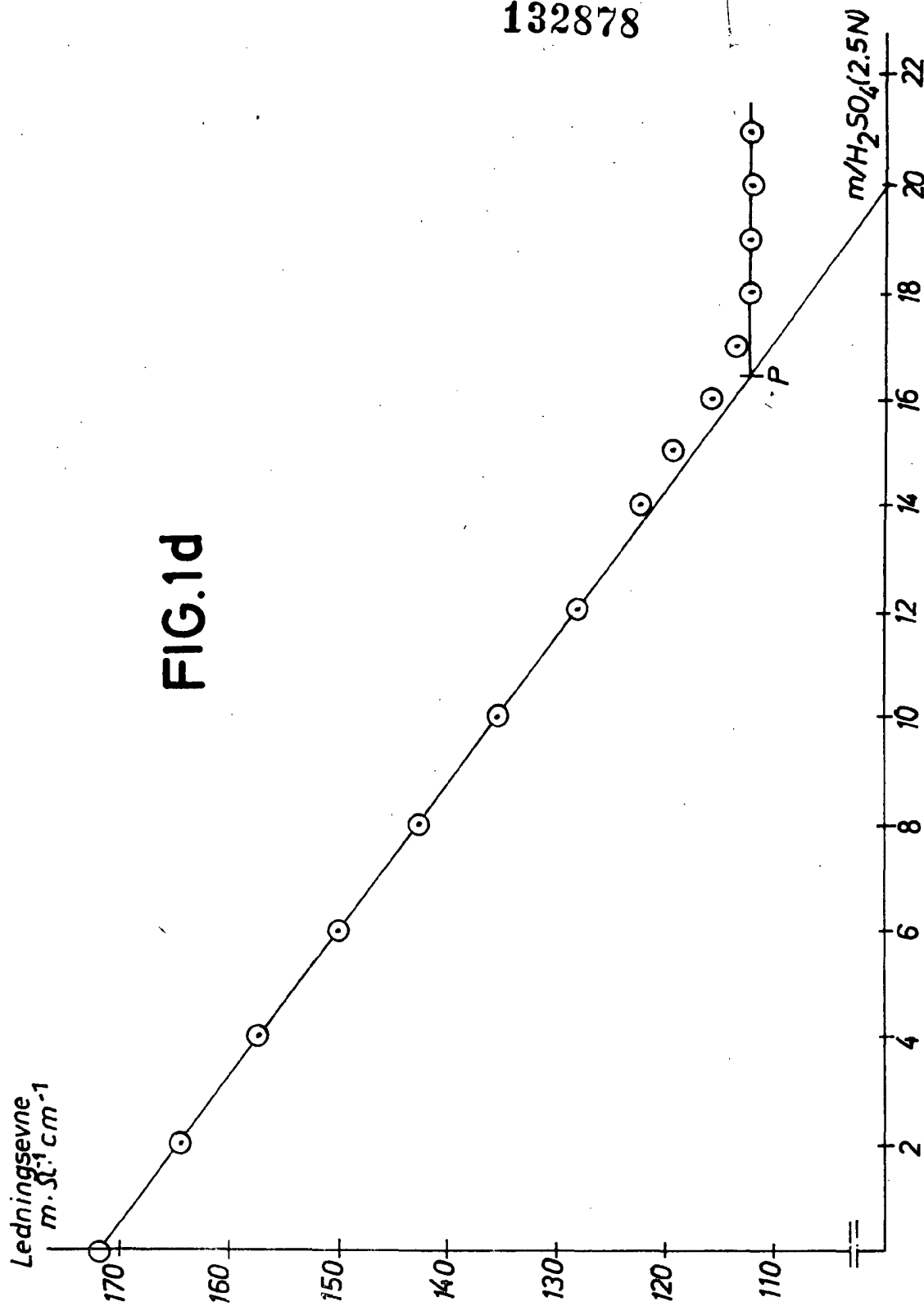
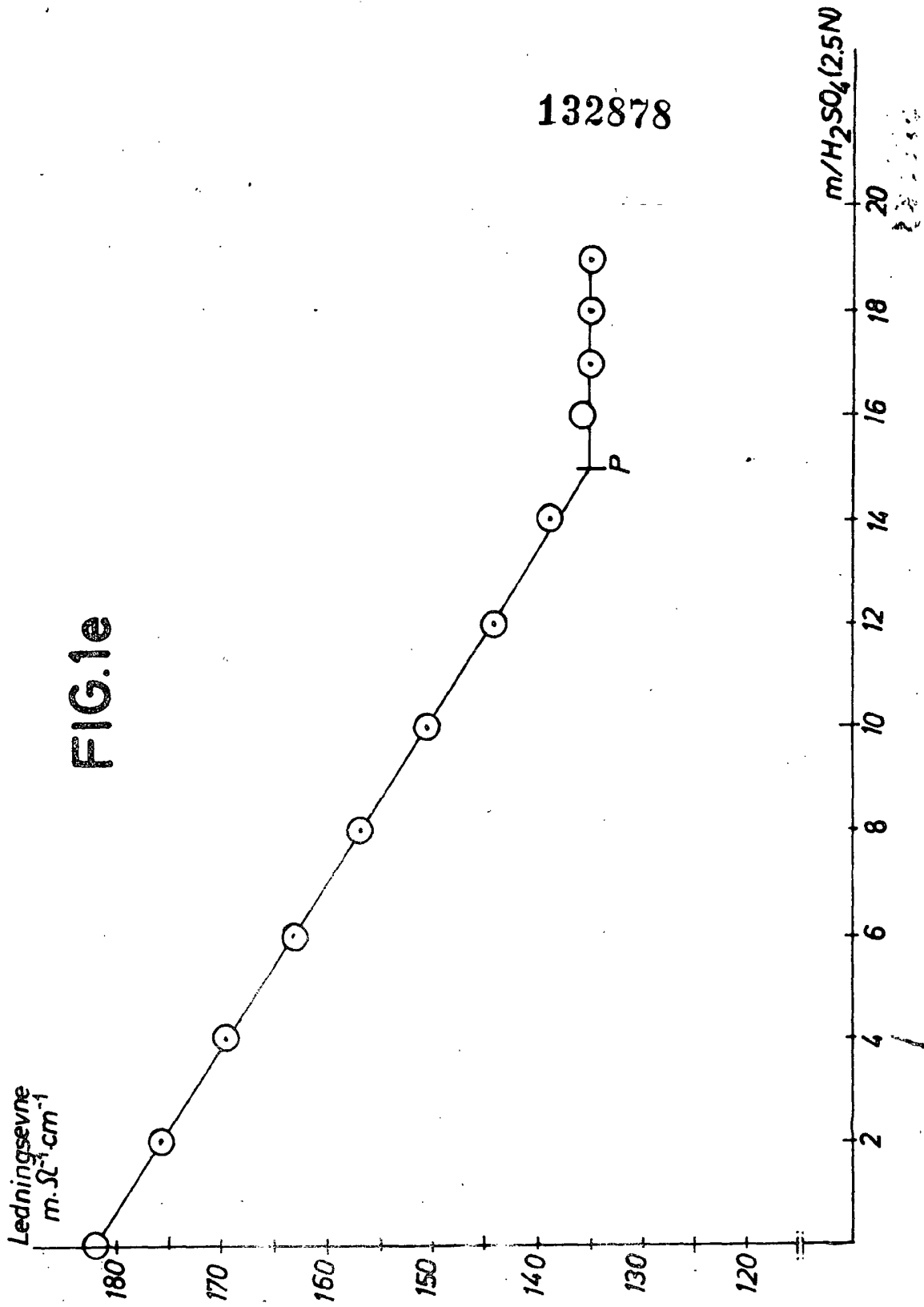


FIG.1e



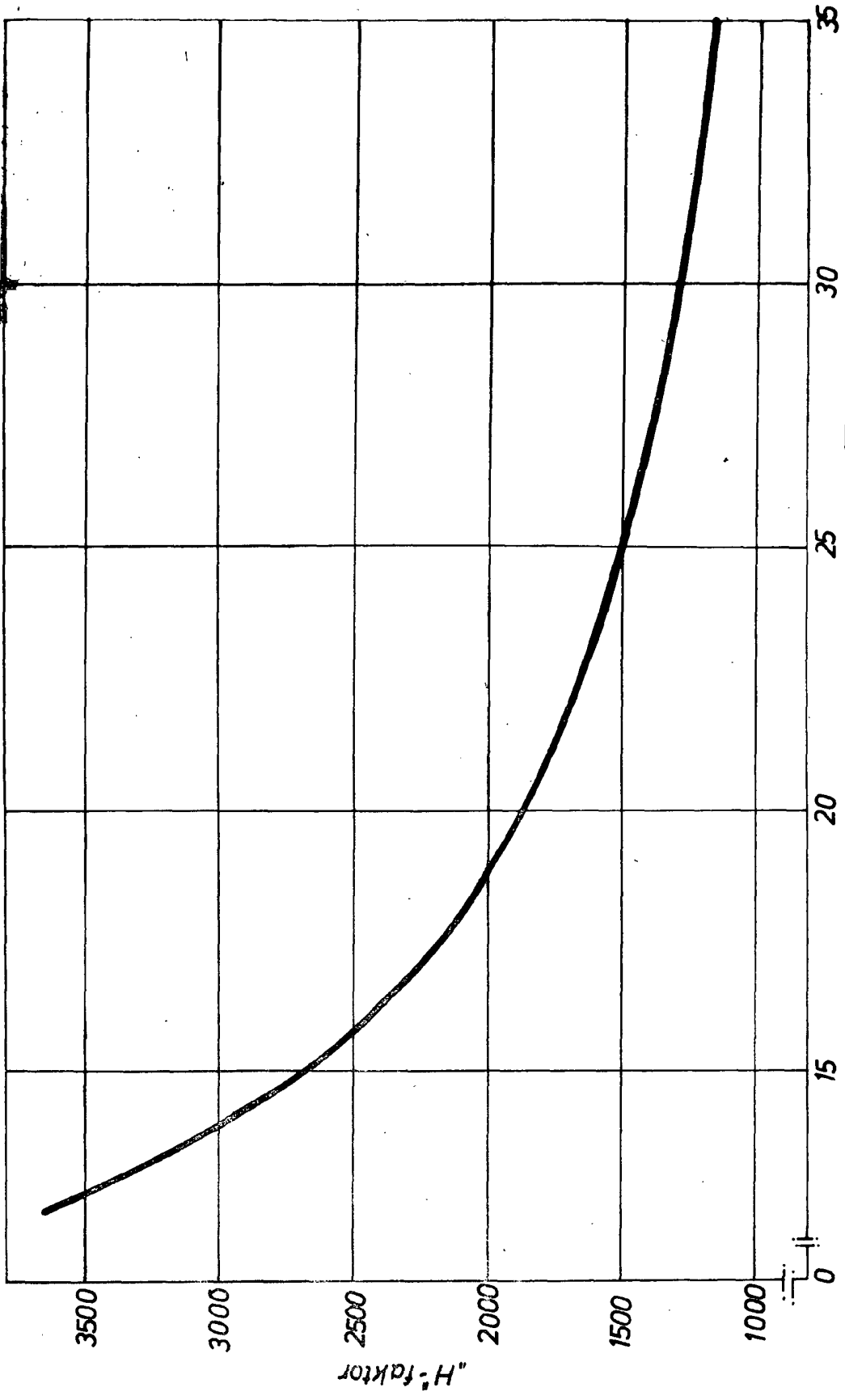
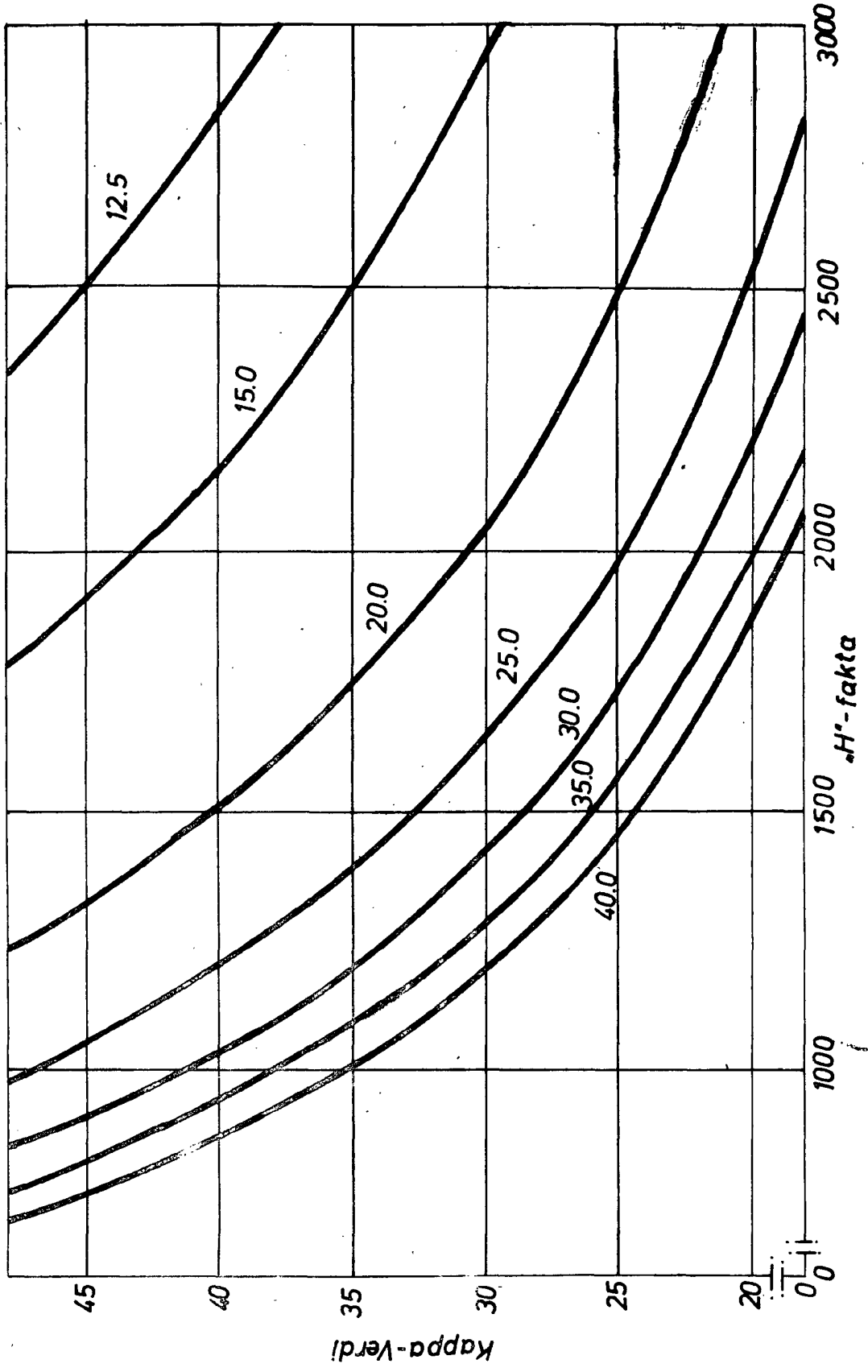


FIG. 2 132878

FIG.3



132878

FIG. 4

