



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

76642

C
(45) Patenti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ G 01 N 21/84

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning 832142
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 14.06.83
(23) Alkuperäisyys - Giltighetsdag 14.06.83
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 17.12.83
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 29.07.88
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet 16.06.82
Ruotsi-Sverige(SE) 8203740-9
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Mo och Domsjö Aktiebolag, Örnsköldsvik, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Kjell Åke Malmgren, Husum, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Berggren Oy Ab
(54) Sellumassan ominaisuuksien määrittysmenetelmä ja -laite -
Förfarande och apparat för bestämning av cellulosamassaegenskaper

(57) Tiivistelmä

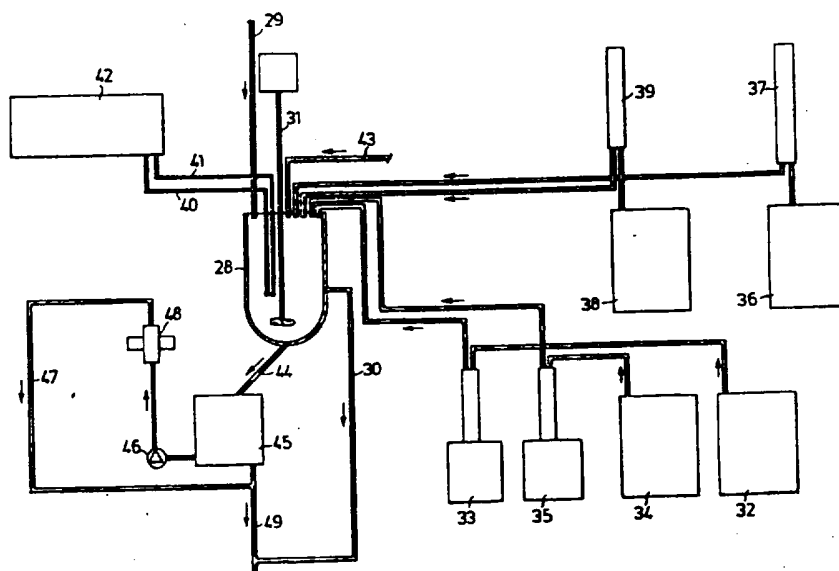
Joukko selluloosamassan ominaisuuksia (esimerkiksi kappa-
luku) pohjautuu sellumassan painon mittauksiin. Koska massa
sen valmistusprosessin aikana koostuu nestesuspensiosta,
otettuja näytteitä täytyy tavallisesti esikäsitellä, mukaan-
luettuna kuivatusvaihe, ennenkuin punnitus ja sitä seuraava
analyysi voidaan suorittaa. Jotta massaa ei muutettaisi
kemialliselta ja/tai fysikaaliselta kannalta, kuivatus on
suoritettava hellävaraisesti, mikä vaatii pitkän ajan.
Keksinnön ansiosta on käynyt mahdolliseksi jättää aikaavievät
kuivatus- ja punnitustoimet pois, ja keksintö kohdistuu
selluloosamassan ominaisuuksien määrittysmenetelmään, jossa
näyte-erä otetaan (29) ja analysoidaan se kemiallisin tai
fysikaalisin keinoin, ja menetelmä käsittää sen yhdistelmän,
että näyte ensiksi analysoidaan (42) ja vasta sen jälkeen
määritetään analysoidun näytteen tarkka massamäärä, joka on
välttämätön kyseessä olevan massan ominaisuuden laskemiseksi,
saattamalla koko analysoitu näyte tai mitattu osa siitä
laimean kuituspension muodossa kulkemaan optisen mittalait-
teen (48) läpi kuitupitoisuuden määrittämiseksi.

Keksintö kohdistuu myös selluloosamassojen ligniinipitoisuu-
den määrittämislaitteeseen.

(57) Sammandrag

Ett flertal cellulosamassaegenskaper (exempelvis kappatalet) baseras på mätningar av cellulosamassans vikt. Eftersom massa under framställningsprocessen utgöres av en vätskesuspension måste de uttagna proven vanligen förbehandlas, inkluderande ett torkningssteg, innan invägning och därpå följande analys kan äga rum. För att inte förändra massan ur kemisk och/eller fysikalisk synpunkt bör torkningen utföras skonsamt, vilket tar lång tid. Genom uppfinningen har det blivit möjligt, att utesluta de tidsödande torknings- och invägningsooperationerna och den avser ett förfarande för bestämning av cellulosamassaegenskaper, varvid en provmängd av massa uttages och analyseras på kemisk eller fysikalisk väg, och förfarandet omfattar den kombinationen att provet först analyseras och därefter bestäms den exakta massamängd i det analyserade provet, som är nödvändig för uträkning av massaegenskapen ifråga, genom att hela eller en uppmätt del av det analyserade provet i form av en fibersuspension med låg koncentration bringas att passera en optisk mätanordning under uppmätande av fiberhalten.

Uppfinningen avser också apparat för bestämning av cellulosamassors ligninhalt.



Sellumassan ominaisuuksien määrittäminen ja -laite

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää ja laitetta sellumassan ominaisuuksien määrittämiseksi, ja tarkemmin sanottuna sellaisia sellumassan ominaisuuksien määrittämiä, joissa tieto analysoitavan massanäytteen määrästä on tarpeen kyseessä olevan massan ominaisuuden laskemiseksi. Sellumassalla tarkoitetaan sekä enemmän tai vähemmän ligniinittömiä massoja, että paljon ligniiniä sisältäviä massoja. Esimerkkeinä voidaan mainita kemiallinen massa, puolikemiallinen massa, termomekaaninen massa ja mekaaninen massa.

Määritettäessä esimerkiksi massan ligniinipitoisuutta massasta otetaan näyte ja tavallisesti annetaan tämän näytteen reagoita 0,1-normaalisen kaliumpermanganaattiliuoksen kanssa. Kuivaksi ajatellun massan yhtä grammaa kohti kulunut määrä kaliumpermanganaattiliuosta muodostaa massan ligniinipitoisuuden mitan. Tätä lukuarvoa nimitetään tavallisesti kappa-luvuksi. Skandinaviassa käytetään kappa-luvun määrittämiseen tavanomaisesti erästä tarkoin määritettyä mittausmenetelmää, jonka nimitys on SCAN-C 1:77.

Analyysin kohteeksi otetun näytteen määrän tarkka määrittäminen on mainitun SCAN-menetelmän perusteena. Massan määrä määritetään punnitsemalla, ja kuivan massan painon selville saamiseksi punnitus täytyy suorittaa joko absoluuttisen kuivalle massanäytteelle tai massalle, jonka kuivapitoisuus tiedetään. Kun näyte otetaan, kuivapitoisuus on pieni, so. näyte sisältää huomattavasti suuremman määrän vettä kuin massakuituja. Jos kyseessä on seulottu massaliete, SCAN-menetelmän mukaan on tehtävä massakakku (3-4 g) suodattamalla massa Büchner-suppilossa. Sen jälkeen massa ilmakeivataan tiettyyn tapaan ja revitään pieniksi palasiksi, minkä jälkeen näyte punnitaan ja analyysi voidaan aloittaa. Ilmakeivaus suoritetaan tavallisesti siten, että massanäytteitä säilytetään kuivatus-

kaapissa 40°C lämpötilassa. Kuivatusaika on useita tunteja, ja näytteet saavat tutkimuslaboratorioissa tavallisesti seistä kuivatuskaapissa yhdestä päivästä seuraavaan päivään, so. yön yli. Tällaisessa ilmakuivatuksessa kuivapitoisuus saavuttaa tasapainotilan, joka on noin 95 %.

Käyttölaboratorioissa, so. massanvalmistukseen suoraan liitetyissä laboratorioissa, kuivatusaika lyhennetään kuivattamalla näyte arkinmuodostuksen jälkeen kuivatuskaapissa 105°C:ssa abs. kuivaksi ennen sen punnitusta. Tarpeellinen kuivatusaika vaihtelee eri massanäytteiden välillä, mutta on tavallisesti 45 ja 60 minuutin välillä. Kuivatusajan lyhentäminen lämpötilaa korottamalla aiheuttaa eräitä vaaroja, mm. sen kautta, että massanäyte tällöin mahdollisesti saattaa kemiallisesti muuttua, niin että se ei enää tarkasti vastaa sitä massaa jota valmistetaan.

Muitakin ligniinipitoisuuden määrittämissä menetelmissä kuin kaliumpermanganaatin kulutukseen perustuvia, on olemassa. Eräs tällainen menetelmä on selitettynä ruotsalaisessa patenttihakemuksessa 80 00434-4, jonka mukaan ligniinipitoisuus määritetään mittaamalla lämpötilan nousu kuivapitoisuudeltaan tarkkaan tunnettua massanäytettä kloorattaessa. Massanäytteestä poistetaan vesi puristamalla ja puhaltamalla samanaikaisesti sen läpi hapetuksen kannalta epäaktiivista kaasua, minkä jälkeen suurin lämpötilan nousu kloorikaasua massanäytteen läpi puhallettaessa merkitään muistiin. Tässä menetelmässä määrän määrittäminen ei näytä tarpeellisilta, mutta kuivapitoisuuteen on kiinnitettävä erityistä huomiota.

Määritettäessä esimerkiksi massan ligniinipitoisuutta on määrän määrittäsvaihe, so. näytteen kuivatus ja punnitus, äärimmäisen aikaavieppää, vaatiessaan aikaa tuntimääriä. Näin suuri aikaero näytteen ottamisen ajankohdan ja analyysituloksen toteamisen välillä muodostaa esteen massanvalmistusprosessin oikealle ohjaukselle. On toivottavaa lyhentää näytteenoton ja analyysituloksen toteamisen väliaikaa, huonontamatta analyysituloksen tarkkuutta.

Muitakin massan ominaisuuksia määritettäessä, esimerkiksi pesuhäviöitä mitattaessa tämä aikaaviepä määrän määrittämisvaihe on vakavana ongelmana.

Esillä oleva keksintö ratkaisee edellä kuvatun ongelman ja kohdistuu selluloosan ominaisuuksien, esimerkiksi ligniinipitoisuuden määrittämenetelmään, jossa näytemäärä massaa otetaan ja analysoidaan kemiallista tai fysikaalista tietä ja jolle tunnusmerkillistä on se yhdistelmä, että näyte ensiksi analysoidaan ja sen jälkeen määritetään analysoidun näytteen se tarkka massamäärä, joka on välttämätön massan kyseessä olevan ominaisuuden laskemiseen, saattamalla koko analysoitu näyte tai mitattu osa siitä laimeana kuitulietteenä kulkemaan optisen mittalaitteen läpi, jossa kuitupitoisuus mitataan.

Erikoista esillä olevalle keksinnölle on se, että massan määrän määrittäminen suoritetaan vasta sen jälkeen kun itse massan ominaisuuden määrittäminen on suoritettu, ja että määrän määrittäminen suoritetaan optisin keinoin. Jos sen sijaan kuljetaan päinvastaista tietä ja suoritetaan määrän määrittäminen ennen analyysiä, ei saada toistettavissa olevia tuloksia.

Esillä oleva keksintö käsittää myös laitteen selluloosamassanäytteen ligniinipitoisuuden määrittämistä varten, jolle tunnusmerkillisiä ovat yhtäältä välineet alustavaa kemiallista analyysiä varten, joihin kuuluu titrauskalusto, säiliöt kemikaaliliuoksia varten, kemikaaliliuosten annostuslaitteet, kemikaaliliuosten kuljetusjohdot, jotka johtavat reaktiosäiliöön sekä mahdollisesti tähän upotettu laite massalietteen hämmäntämistä varten, sekä toisaalta laitteet tämän jälkeen suoritettavaa painon määrittäystä varten optisin keinoin, joihin kuuluu mitta-astia massalietettä varten, johto siihen kuuluvine pumppuineen massalietteen toistuvaa kierrätystä varten pysyttäen massakuidut tasaisesti jakautuneina lietteeseen, optinen mittaustilaite, jonka läpi kiertävä massaliette kulkee ja johon kuuluu valonlähde, havaintilaitteet massa-

lietteen läpi kulkevan valon vastaanottamista varten ja yksikkö mittaussignaalien rekisteröimistä ja laskemista varten, ja mahdolliset johdot massalietteen siirtoa varten mitta-astiassa optiseen mittauslaitteeseen ja vastaavasti veden syöttöä varten mitta-astiaan.

Se, mistä massan valmistusprosessin vaiheesta näyte otetaan, riippuu osaksi siitä, mikä massan ominaisuus kiinnostaa. Tärkeä massan ominaisuus on sen ligniinipitoisuus. Sillä on merkitystä useissa massan valmistusprosessin vaiheissa. Tavallisesti massanäytteet ligniinipitoisuuden määrittämistä varten otetaan keiton jälkeen ja yhden tai useamman valkaisu- vaiheen (esimerkiksi happikaasu-valkaisu- vaiheen ja klooraus- vaiheen) jälkeen ja uuttovaiheen jälkeen.

Otetun näytteen massan sakeus vaihtelee näytteenottokohdan mukaan. Jotta optinen määrän määrittäminen voitaisiin suorittaa erittäin tarkasti, näytteen on oltava kuitulietteenä, jonka sakeus on alle 5 %, mieluummin alle 1 %. Keksintöä voidaan soveltaa sekä laboratoriotarkoituksiin että käyttötarkoituksiin, so. välittömästi liittyen massan valmistusprosessiin, ja se voi olla automatisoidussa muodossa. Massanäytteen käsittely sen ottamisen jälkeen massan valmistusprosessista riippuu siitä käytetäänkö keksintöä laboratoriotarkoituksiin vai käytetäänkö sitä välittömästi käytön yhteydessä. Ligniinipitoisuutta määritettäessä otetusta näytteestä on poistettava jätelipeä ja se on sitä varten pestävä vedellä. Massanäytteitä keittimen jälkeen otettaessa on esimerkiksi sopivaa seuloa näyte, mikä kuitenkin ei ole välttämätöntä esimerkiksi silloin kun näyte on otettu happikaasu-valkaisu- vaiheen jälkeen. Jos massanäyte otetaan juuri ennen massaliete- virran menoa pesusuotimelle, sen sakeus on tavallisesti noin 1 %. Käytön aikana suoritettavissa määrityksissä on sopivaa massanäytteen pesun ja mahdollisen seulonnan aikana ylläpitää likimäärin samaa massan sakeutta, mikä merkitsee sitä, että näyte saapuu reaktioastiaan näytteen määrittämistä varten

kuitulietteen muodossa, jonka sakeus on noin 1 %. On kuitenkin täysin mahdollista näytteen pesun ja/tai seulonnan aikana väliaikaisesti suurentaa tai vastaavasti pienentää kuitupitoisuutta. On myös mahdollista ottaa näyte huomattavasti sakeampana ja viedä näyte reaktioastiaan näin sakeana, tai laimentaa vedellä matkan varrella. On myös mahdollista ottaa näyte noin 1 % sakeana ja sen jälkeen suurentaa sen sakeutta poistamalla siitä vettä, ja viedä näyte sitten reaktioastiaan. Keksintöä sovellettaessa laboratoriotarkoituksiin menetel-
lään esimerkiksi seuraavasti. Jos massanäyte otetaan esimerkiksi keittimen puskujohdosta, se seulotaan ns. Wennberg-seulalla. Seulonnan jälkeen massa pestään vielä arkkimuotissa ja muodostetaan arkiksi, joka huopautetaan kuivalla imuarkilla niin, että sakeudeksi tulee noin 30 %. Näin saadusta näytearkista otetaan likimääräinen määrä, joka on noin kolme kertaa niin suuri kuin laskettu kuiva näyte. Käytännössä tämä käy siten, että se henkilö, joka suorittaa analyysin, repii irti tietyn osan näytteestä, joka suuruudeltaan on likimäärin samanlainen kerrasta toiseen. Koska massan määrä ei ole kriittinen, on helppoa vakiinnuttaa rutiini irtirevittyyn massan näytepalaan nähden. Sen jälkeen näytepala lasketaan reaktioastiaan.

Jos ligniinipitoisuusmäärittäminen suoritetaan sen menetelmän mukaan, joka perustuu siihen montako ml 0,1-N kaliumpermanganaattiliuosta massa kuluttaa kuivaksi ajatellun massan grammaa kohti, kuten esimerkiksi SCAN-menetelmällä, liite B, seuraava on voimassa. Laboratoriossa näytettä keksinnön mukaan otettaessa massa viedään reaktioastiaan kiinteässä muodossa niin suurena, että sen arvioitu kuivapaino on noin 1 g. Näyte lietetään 400 ml:aan vettä. Näytettä keksinnön mukaan automaattisesti otettaessa massanäyte saapuu reaktioastiaan mieluummin lietteenä. Reaktioastian täytyy niin ollen vetää huomattavasti enemmän kuin 400 ml. Keksinnön erään ensisijaisen sovellutusmuodon mukaan massaliete viedään tilavuudeltaan ylisuurena reaktioastiaan, joka on esimerkiksi varustettu suljettavissa olevalla ylijouksulla tasolla, joka vastaa

400 ml tilavuutta. Tämän ylijooksun kautta poistuu nestettä kuituineen tai ilman kuituja kunnes näytteen tilavuudeksi saadaan 400 ml. On tietenkin myös mahdollista viedä massa-näyte lietteenä, jonka tilavuus on pienempi kuin 400 ml ja sen jälkeen lisätä vettä 400 ml:aan saakka tai enemmänkin. Viimeksimainitussa tapauksessa ylimääräneste kuitujen kanssa tai ilman kuituja on laskettava pois ennen varsinaisen analyysimenettelyn alkamista. Tietenkin näyte voidaan liettää tilavuuteen, joka poikkeaa 400 ml:sta, so. tilavuus voi olla sekä suurempi että pienempi kuin 400 ml.

Niin kuin edellisestä selviää, keksinnön mukaisen menetelmän yhteydessä ei ole välttämätöntä pitää huolta koko siitä kuitumäärästä, josta näyte koostuu näytteenottohetkellä. Sen sijaan on täysin välttämätöntä pitää huoli kaikista kuiduista analyysin suorituksen aikana ja analyysin päätyttyä, määrän määrittystä varten.

SCAN-menetelmässä näytteeseen, so. massaerään, joka käsittää noin 1 g kuivaksi ajateltua massaa, lietetynä 400 ml:aan vettä, viedään 50 ml 4-N rikkihappoa sen hapottamiseksi. Sen jälkeen lisätään 50 ml 0,1-N kaliumpermanganaattiliuosta. Reaktio keskeytetään 10 minuutin kuluttua lisäämällä 20 ml 1-N kaliumjodidiliuosta, minkä jälkeen muodostunut jodi titrataan 0,2-N natriumtiosulfaattiliuoksella. Indikaattorina käytetään tärkkelystä. Kemiallinen analyysi merkitsee siis sitä, että massaliete vielä laimenee. Keksinnön erään ensisijaisen sovellutusmuodon mukaan koko massalietemäärä viedään keräysastiaan. Huolimatta siitä näytteen laimenemisesta, joka tapahtuu kemikaaliliuosten lisäämisen johdosta, näytettä mieluummin laimennetaan vielä lisää, mitatulla vesimäärällä. Tätä käytetään samalla reaktioastian huuhtomiseen niin, että kaikki massa varmasti siirtyy reaktioastiasta seuraavaan kuitupitoisuuden optiseen mittaukseen. Keräysastialla on kaksi tehtävää, yhtäältä kerätä massaliete ja toisaalta mahdollistaa ilman poistaminen massalietteestä siinä tapauksessa, että siihen on sekoittunut ilmaa. Kierrätysjohdon ja pumpun avulla massaliete viedään kiertokulkuun keräys-

astiasta optiseen mittauslaitteeseen ja sen jälkeen takaisin keräysastiaan. Kuitenkaan aina ei tarvita keräysastiaa, vaan massaliete voidaan viedä suoraan reaktio- ja mittausastiasta optiseen mittauslaitteeseen. On myös mahdollista antaa saman astian toimia reaktioastiana, mittausastiana ja keräyseli ilmanpoistoastiana.

Optiseen mittaukseen voidaan käyttää mitä tahansa mittauslaitetta, joka on riittävän tarkka ja luotettava. Esimerkiksi sopivasta optisesta mittauslaitteesta on Eur-Control nimisen yrityksen myymä TP2 Laboratory Fibre Analyzer. Tässä mittauslaitteessa kuituliete kulkee läpinäkyvän putken läpi. Yhdellä puolen putkea on valonlähde, joka linssin kautta lähettää valonsäteen putken ja kuitulietteen läpi. Vastakkaisella puolella putkea ja lähetetyn valonsäteen tasossa on havaitsin. 10° kulman sisässä tästä on vielä toinen havaitsin. Mittaamalla se valomäärä, joka menee suoraan näytteen läpi ja se valon määrä, joka poikkeaa 10° tästä suunnasta, saadaan tieto kuitujen määrästä kuitulietteessä. Tämä voidaan lukea esimerkiksi milligrammoina kuituja lietelitraa kohti. Mg-määrä saadaan vertaamalla koetilaisuudessa mitattua valonvoimakkuutta aikaisemmin tehtyihin kalibrointikokeisiin. On osoittautunut, että erityisen sopiva kuitupitoisuus massalietteessä tätä laitetta käytettäessä on 0,4-0,8 g, so. 400-800 mg, litraa kohti. Käy kuitenkin myös hyvin päinissä mitata sekä pienempiä että suurempia kuitupitoisuuksia.

Koska optinen mittauslaite ilmaisee lietteen kuitupitoisuuden milligrammoina litraa kohti ja tarkat tiedot on olemassa lisätyistä vesimäärästä siitä lähtien kun massa on viety reaktioastiaan, yksinkertaisella matematiikalla on mahdollista laskea analysoidun massan määrä grammoina, minkäänlaista massan punnitusta suorittamatta.

Markkinoilla on toisenkintyyppisiä optisia sakeusmittareita, esimerkiksi yrityksen Cerlic Electronics AB:n myymä mittari nimeltä ACM. Tämän laitteen mittausperiaate perustuu sellu-

loosakuitujen kykyyn absorboida ja heijastaa valoa. Lähettimen ja vastaanottimen välinen valon häviö antaa täyden mitan kuitusakeudesta. Käytetään infrapunavaloa, lähetettynä sykkeinä. Ilmoituksen mukaan mittausalue on välillä 0,00005 - noin 4 %.

Esillä olevaa keksintöä voidaan käyttää massan muidenkin ominaisuuksien kuten esimerkiksi massan valmistuksessa tapahtuneen pesuhäviön mittaamiseen. Tässä analyysissä massasta otetaan näyte, joka laimennetaan vedellä tiettyyn tilavuuteen. Esimerkiksi ioni-selektiivisten elektrodien avulla voidaan määrittää pesuhäviömäärä, so. se paljonko massa sisältää ei-toivottua orgaanista ja epäorgaanista ainesta keiton ja pesun jälkeen. Sen jälkeen massaliete viedään optiseen laitteeseen, jossa kuitupitoisuus määritetään esimerkiksi mg:na litraa kohti. Koska näyte on laimennettu vedellä tiettyyn tilavuuteen, on yksinkertaista laskea pesuhäviö ja ilmaista se esimerkiksi kg:na Na_2SO_4 massatonna kohti. Pesuhäviön määrittäminen voidaan tehdä myös viemällä edustava, pieni osa näytteenesteestä liekkifotometriin ja analysoimalla se siinä. Tällaisessa tapauksessa otettu näytemäärä täytyy mitata ja laskea pois annetusta tilavuudesta kuitupitoisuusmäärittäyksessä.

Esimerkiksi tähän mennessä sovelletussa sellumassan ligniinipitoisuusmäärittäyksessä kappa-lukuna massanäytteen kuivatus ennen sen punnitusta vaatii tuntien suuruusluokkaa olevan ajan. Kuivatettaessa näytettä 105°C lämpötilassa nk. pikakappalukumenetelmän mukaan kuivatusaika on 45-60 minuuttia ja tähän tulee lisäksi joitakin minuutteja punnitustointa varten. Kun sellumassan määrän määrittäminen suoritetaan keksinnön mukaan, aikaavieppä kuivatustoimi jää kokonaan pois niin kuin punnitusvaihekin. Määrän määrittäminen optista tietä keksinnön mukaan, joka suoritetaan näytteestä, joka jo on analysoitu, vaatii sen sijaan ainoastaan 4-5 minuuttia, mikä tietää sitä, että keksinnön ansiosta on käynyt mahdolliseksi saada varma, esimerkiksi massanäytteen ligniinipitoisuuden arvo vähintään 40 minuuttia nopeammin kuin aikaisemmin on ollut

mahdollista käyttämällä selluteollisuudessa vakiintunutta analyysitekniikkaa. Tällä on hyvin suuri merkitys massan valmistusprosessin ohjauksen kannalta. Sen ansiosta, että tietyissä tapauksissa hankala massan punnitusvaihe jää pois, saavutetaan monia etuja. Kun massanäyte aikaisemman tekniikan mukaan kuivatetaan 105°C:ssa absoluuttisen kuivaksi, massassa ei kosteutensa puolesta ole tasapainossa punnituksen aikana, minkä johdosta näytteen punnitsijan täytyy olla perin nopea voidakseen saada oikean punnitustuloksen. Jos osa massanäytteestä häviää matkalla punnituksesta analyysiin, tämä on kohtalokasta analyysin tulokselle. Keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä massakuitukato näytteenottotilaisuuden ja analyysitilaisuuden välillä sitävastoin ei vaikuta analyysin tulokseen.

Massan käsittelyn, so. kuivatuksen ja punnituksen vaatiman ajan lyhentämiseksi on aikaisemmin ehdotettu otetun massanäytteen jakamista kahteen osaan, jolloin kuivapitoisuus määritetään toisesta näytteenosasta ja analyysi suoritetaan toisesta näytteenosasta, joka punnitaan verraten paljon vettä sisältävänä, minkä jälkeen sen kuivapaino lasketaan jälkepäin. Tällaisen menetelmän toiminnallisuuden edellytyksenä kuitenkin on se, että näytteen jakaminen kahteen osaan tapahtuu siten, että sekä kuivapitoisuus että muut ominaisuudet ovat näytteissä yhtäpitävät. Tämä on erinomaisen vaikeata saavuttaa käytännössä. Keksinnön mukaisessa menetelmässä määrän määrittäminen suoritetaan kuiduista, joille jo on suoritettu analyysi (tai niiden määrätystä prosentuaalisesta osasta).

Oheisessa piirustuksessa

kuvio 1 esittää ensimmäistä laitteistoasetelmaa keksintöä laboratoriotarkoituksiin sovellettaessa,
kuvio 2 esittää toista laitteistoasetelmaa keksintöä laboratoriotarkoituksiin sovellettaessa,
kuvio 3 esittää laitteistoasetelmaa, joka on tarkoitettu käytettäväksi keksintöä sovellettaessa välittömässä yhteydessä massanvalmistusprosessin kanssa,

kuvio 4 esittää massan käsittelyn virtauskaaviota näytteenotosta kemiallisen analyysivaiheen kautta määrän määritysvaiheeseen keksinnön automatisoidussa muodossa, kuvio 5 esittää massojen SCAN-menetelmän mukaan ja keksinnön mukaan saatujen ligniinipitoisuuksien (kappa-lukujen) välistä vertailua.

Seuraavassa selitetään keksinnön soveltamista selluloosamassan kappa-luvun määrittämiseen kuvioiden 1-4 avulla.

Kuvion 1 mukainen laitteistoasetelma sopii käytettäväksi laboratorioissa esimerkiksi tutkimuslaboratorioissa ja käyttölaboratorioissa. Massaa, jonka sakeus on noin 30 % ja arvioitu määrä noin 3 g, viedään reaktioastiaan 1. Massanäytettä ei ole punnittu, vaan laborantti vie astiaan sellaisen määrän, jonka hän arvioi painavan noin 3 g. Reaktioastiaan lisätään 400 ml vettä, minkä jälkeen massanäyte lietetään potkurisekoittimella 2 lietteeksi. Astiassa 3 säilytetään 0,1-N kaliumpermanganaattiliuosta (KMnO_4) ja astiassa 4 säilytetään 0,2-N natriumtiosulfaattiliuosta ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Massaliete hapotetaan 50 ml:lla 4-N rikkihappoa (H_2SO_4) käsin mittattuna ja pipetoituna, ja sen jälkeen lisätään 50 ml kaliumpermanganaattiliuosta astiasta 3 dosimetriksi nimitetyn annostuslaitteiston 5 avulla. Massa saa reagoida lisätyn kaliumpermanganaatin kanssa 10 minuuttia, minkä jälkeen reaktio keskeytetään lisäämällä reaktioastiaan 20 ml 1-N kaliumjodidiliuosta (KJ). Kaliumjodidiliuos mitataan ja lisätään käsin esimerkiksi ns. vogel-pipetin avulla. Indikaattoriksi lisätään muutamia tippoja tärkkelysliuosta. Käyttämättä jäänyt kaliumpermanganaatti reagoi lisätyn kaliumjodidin kanssa jodiksi J_2 . Syntynyt vapaa jodi titrataan natriumtiosulfaattiliuoksella reaktioastiassa. Natriumtiosulfaattiliuos vietään astiasta 4 asteikolla varustetun annostuslaitteen 6 kautta reaktioastiaan. Loppupisteessä pannaan merkille kuluttettu natriumtiosulfaattiliuoksen määrä, minkä jälkeen lasketaan jodin ja vastaavasti kaliumpermanganaatin ekvivalenttimäärä. Koska lisätty kaliumpermanganaattimäärä ja käytännättä

jäänyt kaliumpermanganaattimäärä tiedetään, saadaan vähennyslaskun avulla se kaliumpermanganaattimäärä, joka on reagoinut massan kanssa.

Reaktioastian 1 sisältö kaadetaan mitta-astiaan 7. Reaktioastia huuhdotaan huolellisesti vedellä siten, että kaikki kuidut siirtyvät mitta-astiaan 7. Tämä on varustettu asteikolla, ja massalietteeseen lisätään vettä johtoa 8 myöten 2 litraa osoittavaan merkkiin saakka. Sen jälkeen näin saatu massaliete siirretään johtoa 9 myöten keräys- ja ilmanpoistoastiaan 10. Tästä astiasta otetaan lietevirta, joka pumpun 11 ja kierrätysjohdon 12 avulla saatetaan kiertokulkuun. Tämän kiertokulun aikana liete kulkee optisen mittauslaitteen 13 kautta, joka käsittää mm. läpinäkyvän kyvetin, valonlähteen, ilmaisimet ja mittasignaalin rekisteröimis- ja laskentayksikön. Pumpun 11 pumppauskyky on niin suuri että lietteessä olevat kuidut koko ajan pysyvät liikkeessä ja tasaisesti jakautuneina lietteeseen. Koska näyte koostuu likimäärin 1 g:sta kuivaksi laskettua massaa ja massa on suspendoituna 2 litraan vettä, massan sakeus on noin 500 mg/l. Kun massaliete toistuvasti kulkee optisen mittauslaitteen 13 läpi, saadaan signaali, joka aikaisemmin suoritettujen kalibrointikokeiden avulla antaa tarkan tiedon kuitupitoisuudesta mg:na/l. Koska tilavuus tunnetaan (2 litraa), saadaan massamäärä grammoina yksinkertaisesti. Jakamalla kulutetun kaliumpermanganaattiliuoksen ml-määrä massan g-määrällä saadaan massan kappaluku. Massalietteen kuitupitoisuuden mittaamisen päätyttyä liete poistetaan viemäriin johtoa 14 myöten.

Kuvio 2 esittää yksinkertaistettua laitteistoasetelmaa laboratoriotarkoituksia varten, jossa reaktioastian ja mittaastian on sama astia. Astiassa 15 säilytetään natriumtiosulfaattiliuosta, joka annostuslaitteen 16 kautta viedään mitta- ja reaktioastiaan 17. Astiassa 18 säilytetään kaliumpermanganaattiliuosta, joka annostuslaitteen 19 kautta viedään mitta- ja reaktioastiaan 17. Massanäyte, jonka

likimääräinen kuivapaino on 1 g, lisätään johtoa 20 myöten. Massanäyte lietetään suspensioksi potkurihämmmentimellä 21, minkä jälkeen kemiallinen analyysi suoritetaan edellä selitetyllä tavalla. Sen jälkeen kun analyysi on suoritettu, lisätään vielä vettä johtoa 20 myöten niin, että nesteen pinta nousee 2 litran merkkiin. Sen jälkeen liete lasketaan johtoa 22 myöten keräys- ja ilmanpoistoastiaan 23. Tästä astiasta suspensiota kierrätetään useita kertoja johtoa 24 myöten ja astian 23 kautta pumpun 25 avulla. Kierrätyksen aikana suspensio kulkee optisen mittauslaitteen 26 läpi kuitupitoisuuden mittaamiseksi mg:na/l. Määrän määrittämisen päätyttyä suspensio lasketaan viemäriin johtoa 27 myöten.

Kuvio 3 esittää laitteistoasetelmaa, joka kuvioiden 1 ja 2 mukaisesti laitteistoasetelmiin verrattuna on automatisoidumpi. Tämä keksinnön sovellutusmuoto on ajateltu käytettäväksi ensisijassa tehtaalla, esim. keittämössä ja/tai valkaisuosimossa.

Keskellä laitteistoasetelmaa on yhdistetty mittaus- ja reaktioastia 28. Johtoa 29 myöten massanäyte lisätään laimeana suspensiona. Suspension määrä ei ole kriittinen, vaan voi olla esim. 700-800 ml. Kun tämä määrä suspensiota on lisätty astiaan 28, johdossa 30 oleva venttiili avataan, niin että suspensio valuu pois johdon imuaukon tasolle. Jäljellä oleva suspension tilavuus on tällöin 400 ml. Tarvittaessa suspensiota voidaan uudelleen hämmmentää potkurihämmmentimellä 31. Astiassa 32 säilytetään natriumtiosulfaattiliuosta ja sitä lisätään reaktioastiaan annostuslaitteen 33 kautta. Kaliumpermanganaattiliuosta säilytetään astiassa 34 ja sitä lisätään reaktioastiaan annostuslaitteen 35 kautta. Astiassa 36 säilytetään rikkihappoliuosta ja sitä lisätään reaktioastiaan annostuslaitteen 37 kautta. Kaliumjodidiliuosta säilytetään astiassa 38 ja sitä johdetaan annostuslaitteen 39 kautta reaktioastiaan. Sen jälkeen kun rikkihappo ja kaliumpermanganaatti on lisätty suspensioon, ligniiniä sisältävän massan annetaan reagoida kaliumpermanganaatin kanssa tietty aika. SCAN-menetelmän mukaan reaktioajan on oltava 10 min. On kui-

tenkin mahdollista lyhentää reaktioaika esim. 5 minuutiksi. Reaktio keskeytetään lisäämällä kaliumjodidia. Sen jälkeen lisätään natriumtiosulfaattia reagoimaan muodostuneen jodin kanssa. Reaktioastiaan 28 on upotettuna redox-elektrodipari, platina-elektrodi 40 ja vertauselektrodi 41. Redox-elektrodipari lähtee loppupistetitrauslaitteesta 42, joka on yhteydessä natriumtiosulfaattiliuoksen annostuslaitteen 33 kanssa. Kun kaikki jodi on kulunut reaktioon natriumtiosulfaatin kanssa, tapahtuu hyppäyksellinen redox-potentiaalin muutos, ja tällöin lopetetaan natriumtiosulfaattiliuoksen lisääminen, ja lisätty määrä voidaan lukea annostuslaitteesta 33. Kun kemiallinen analyysi täten on valmis, jäljellä on vielä massanäytteen määrän määrittäminen.

Optiseen mittaukseen sopivan sakeuden saavuttamiseksi massasuspensiolle, tätä laimennetaan vielä lisäämällä siihen vettä johtoa 43 myöten. Vettä lisätään sellainen määrä, että nesteen pinta nousee esim. 2 litraan asteikolla varustetussa reaktioastiassa 28. Johtoa 44 myöten suspensio johdetaan keräys- ja ilmanpoistoastiaan 45. Pumpulla 46 suspensio saateetaan kiertokulkuun putkea 47 myöten ja keräysastian 45 kautta. Tämän kierrätyksen aikana suspensiovirta kulkee useita kertoja optisen mittauslaitteen 48 kautta. Mitä suspension vedellä laimentamiseen reaktioastiassa 28 tulee, ei ole tarpeen laimentaa sitä tarkoitettuun tilavuuteen yhdessä vaiheessa, vaan on parempi laimentaa suspensio ensi vaiheessa tiettyyn tilavuuteen ja viedä tämä keräysastiaan 45. Tämän jälkeen lisätään johtoa 43 myöten mitattu lisämäärä vettä, joka samalla toimii huuhtelunesteinä, jonka tarkoituksena on poistaa kaikki massakuidut reaktioastiasta 28. Kun määrän määrittäminen on päättynyt, massasuspensio lasketaan viemäriin johtoa 49 myöten.

Keksintöä tähän laitteistoasetelmaan sovellettaessa ei tarvita mitään käsin suoritettavia toimia, vaan massan ligniinipitoisuuden määrittäminen suoritetaan kokonaan automaattisesti. On kuitenkin mahdollista suorittaa joitakin toimia käsin tässä-

kin keksinnön sovellutusmuodossa. Käytännössä saattaa esimerkiksi esiintyä sellainen tilanne, että joku henkilö keittämöstä tai valkaisimosta haluaa määrittää kappaluvun massasta, joka on otettu koossapysyvistä rainasta, niin että massa ei ole suspension muodossa. Tällaisessa tapauksessa massanäyte lasketaan kiinteässä muodossa käsin reaktioastiaan 28, minkä jälkeen lisätään vettä johtoa 43 myöten johdon 30 imuaukon tasolle saakka, so. 400 ml tilavuuteen. Tällaisessa tapauksessa on välttämätöntä käyttää potkurihämmennintä 31 massakuitujen vapauttamiseksi veteen, kemialliseen analyysiin sopivaksi suspensioksi.

Kuvio 4 esittää virtauskaaviota täysin automatisoidusta keksinnön sovellutusmuodosta. Kuviossa esitetään massanäytteen tie ottamisesta suoraan massankuljetusjohtoon, pesun ja mahdollisen seulonnan, kemiallisen analyysin ja optisen määränmäärityksen kautta viemäriin laskemiseen saakka. Lisäksi siinä esitetään tietojen kerääminen ja tietokoneen käyttö kappaluvun laskemiseen.

Johtoa 50 myöten kuljetetaan esimerkiksi valkaiseamatonta massaa suspensiona. Johtoon 50 on kytketty näytteenottolaite 51. Markkinoilla on lukuisia näytteenottolaitteita ja niistä voidaan jokin valita. Näytteen tilavuus riippuu johdossa 50 olevan massan sakeudesta. Tilavuus sovitetaan siten, että reaktioastiaan 52 vietävän massan kuivapaino on noin 1 g. Otettu näyte johdetaan johtoa 53 myöten astiaan 54, jossa massa pestään ja mahdollisesti seulotaan. Puhdasta vettä lisätään astiaan johtoa 55 myöten ja pesussa poistetut ja mahdollisesti seulonnassa poistetut epäpuhtaudet poistuvat astiasta johtoa 56 myöten. Näytteen tilavuutta voidaan tässä vaiheessa haluttaessa helposti korjata. Astiassa 54 tapahtuva pesu ja mahdollinen seulonta on tehtävä tarkasti siten, että mitään pesuhäviöitä (orgaanisia ja epäorgaanisia epäpuhtauksia) ei kulje massanäytteen mukana reaktioastiaan 52. Pesty ja mahdollisesti seulottu näyte johdetaan johtoa 57 myöten reaktioastiaan 52. Vastaavia, kaliumjodidia varten tarkoitettuja laitteita on merkitty numeroilla 60 ja 61,

kaliumpermanganaattia varten tarkoitettuja numeroilla 62 ja 63 ja natriumtiosulfaattia varten tarkoitettuja numeroilla 64 ja 65. Reaktioastiaan 52 upotetulla elektrodiparilla varustettu loppupisteen titrauslaite havaitsee milloin lisätty natriumtiosulfaatti on kuluttanut loppuun kaiken jodin. Loppupistetitraattorin toiminta voidaan rakentaa myös tietokoneen sisään. Kun kemiallinen analyysi on päättynyt, johtoa 67 myöten lisätään vettä tilavuusasteikolla varustettuun reaktioastiaan 52. Massasuspensio johdetaan sen jälkeen johtoa 68 myöten optiseen määränmäärityslaitteeseen 69. Sen jälkeen kun kuitupitoisuus/l on määritetty, massasuspensio lasketaan viemäriin johtoa 70 myöten.

Massanäytteen koko käsittelyä sen ottamisesta sen viemäriin laskemiseen saakka ligniinipitoisuuden kappalukuna määrittämiseen käytettävää koko laitteistoa ohjataan ohjausyksiköistä 71, johon sisältyy tietokone. Tietokoneen avulla ohjataan kaikkia vaiheita siitä lähtien kun lähetetään signaali, joka ilmaisee, että massanäyte on otettava, siihen saakka, että lähetetään signaali, että valmiiksi analysoitu näyte on laskettava viemäriin. Keksintöä massan ligniinipitoisuuden analyysiin soveltamalla ei ole mahdollista seurata tätä jatkuvasti, vaan kyseessä on aika ajoin tapahtuva ligniinipitoisuuden määrittäminen. Verrattuna ennestään tunnettuun analyysitekniikkaan, joka perustuu vesiliuoksina olevien kemikaalien lisäämiseen ja titrimetriaan, keksintö kuitenkin merkitsee sitä, että kokonaiskiertoaika näytteen ottamisesta siihen, että tieto kappaluvusta saadaan, huomattavasti lyhenee. Kiertoaika on noin 20 minuuttia. Huomattava osa tästä ajasta, nimittäin 10 minuuttia, kuuluu siihen vaiheeseen, joka kestää kaliumpermanganaatin lisäämisestä massan ja kaliumpermanganaatin välisen reaktion keskeyttämiseen kaliumjodidia lisäämällä. SCAN-normin mukaan on näin pitkän ajan kuluuttava, mutta on täysin mahdollista lyhentää tämä aika esim. 5 minuutiksi, mikä merkitsee sitä, että kokonaiskiertoaika lyhenee noin 15 minuutiksi. Tämä merkitsee sitä, että mahdollisuudet ohjata massan valmistusprosessin eri vaiheita huomattavasti paranevat, koska eri toimenpiteiden vaikutus mas-

san ligniinipitoisuuteen tulee operaattorin tietoon joskaan ei heti, niin verraten lyhyessä ajassa ja erittäin tarkasti.

Keksinnön mukaisen menetelmän edelleen valaisemiseksi seuraavassa suoritusesimerkissä selitetään laboratoriokokeita toisaalta ennestään tunentun tekniikan mukaan ja toisaalta keksinnön mukaan.

Esimerkki 1

Sulfaattiselutehtaassa otettiin näytteitä neljästä paikasta, kaksi mäntysellunäytettä ja kaksi koivusellunäytettä. Mäntysellu otettiin toisaalta välittömästi keittimen jälkeen ja toisaalta sen jälkeen, kun massalle oli suoritettu happikaasuvalkaisu. Koivusellu otettiin toisaalta seulomon jälkeen ja ennen ensimmäistä valkaisuvaihetta ja toisaalta ensimmäisen uuttovaiheen jälkeen.

Näytteiden kappaluku määritettiin sekä tunnetun tekniikan mukaan, että käyttämällä esillä olevaa keksintöä.

Tunnetulla tekniikalla tarkoitetaan tässä modifioitua SCAN-menetelmää (SCAN-C 1:77, liite B). Otettuja näytteitä käsiteltiin seuraavalla tavalla. Välittömästi keittimen jälkeen otettu mäntysellu seulottiin ns. Wennberg-seulassa. Seulontan jälkeen massa pestiin lisäksi arkkimuotissa ja muodostettiin arkiksi, joka huopautettiin kuivalla imupaperiarkilla siten, että massan sakeus oli noin 30 %. Arkit kuivatettiin sen jälkeen kuivatuskaapissa 105°C:ssa kunnes arkit olivat abs. kuivat. Aikaa kuivatukseseen kului 45-60 minuuttia. Kun arkit olivat saavuttaneet abs. kuivuuden, punnittiin nopeasti sopiva näytemäärä, ts. noin 1 g, analyysivaa'alla, 0,001 g tarkkuudella. Sen jälkeen massanäytteet vietiin titrausastiaan, jossa kemiallinen analyysi suoritettiin SCAN-normin mukaisesti. Muiden massanäytteiden suhteen meneteltiin samalla tavoin, poikkeuksena vain se, että seulonta jätettiin pois. Kemiallinen analyysi antoi tiedon siitä, kuinka monta

ml 0,1-N kaliumpermanganaattiliuosta eri näytteet kuluttivat. Jakamalla nämä lukuarvot vastaavilla punnittujen näytteiden painoilla saatiin tieto eri näytteiden kappaluvuista.

Kokeissa, jotka suoritettiin keksinnön mukaisesti, meneteltiin seuraavasti. Otetut massanäytteet pestiin ja muodostettiin arkeiksi edellä selitettyyn tapaan. Mitä välittömästi keittimen jälkeen otettuihin mäntysellunäytteisiin tulee, niille suoritettiin myös seulonta samalla tavoin kuin edellä on selitetty. Tällöin saaduista määristä näytearkeista otettiin arvioitu määrä, noin kolme kertaa kuivanäyte. Näytepalat saatiin repimällä niitä näytearkeista käsin. Puhtaasti käytännössä tämä kävi siten, että laborantti repi näytearkeista irti osan, joka suuruudeltaan oli kerrasta toiseen kutakuinkin yhtä suuri. Koska massan määrä ei ollut kriittinen, oli helppoa vakiinnuttaa rutiini näytepalojen kokoon nähden.

Keksinnön mukaisissa kokeissa käytettiin sitä laitteistoasetelmaa, joka on esitetty kuviossa 1. Edellä mainitut näytepalat pantiin reaktioastiaan 1 ja kemiallinen analyysi suoritettiin täysin SCAN-normin mukaisesti. Mitä kemialliseen analyysiin tulee, todettiin täydellinen yhtäpitävyys molempien koesarjojen välillä. Tämä merkitsee sitä, että molemmissa sarjoissa käytettiin sitä laitteistoa, joka kuviossa 1 on varustettu viitenumeroilla 1, 2, 3, 4, 5 ja 6. Keksinnön mukaisessa koesarjassa massanäytteet siirrettiin reaktioastiasta 1 mittaustastiaan 7. Massanäytteet koostuivat suspensiosta, joka sisälsi noin 1 g massakuituja, 400 ml aluksi lisättyä vettä, 50 ml rikkihappoliuosta, 50 ml kaliumpermanganaattiliuosta, 20 ml kaliumjodidiliuosta, muutamia tippoja tärkkelysliuosta ja tietyn ml-määrän natriumtiosulfaattiliuosta, joka vaihteli kyseessä olevan massanäytteen ligniinipitoisuudesta riippuen. Asteikolla varustettuun mitta-astiaan 7 lisättiin johtoa 8 myöten vettä 2 litran tilavuutta osoittavaan merkkiin saakka. Se merkitsee sitä, että kuitupitoisuus suspensiossa oli noin 500 mg/l. Massasuspensio lasket-

tiin keräys- ja ilmanpoistoastiaan 10. Pumpulla 11 massasuspensio pakotettiin kiertämään astiasta 10 pumpun läpi ja johtoa 12 myöten takaisin astiaan 10. Tämän kierrätyksen aikana kuitususpensio kulki optisen mittauslaitteen läpi, jota myy yritys nimeltä Eur-Control nimellä TP2 Laboratory Fibre Analyzer. Tämän mittauslaitteen toimintatapa on esitetty aikaisemmin. Saatuja mittaussignaaleja verrattiin aikaisemmissa kalibrointikokeissa saatuihin mittaussignaaleihin ja sitten saatiin tieto kuitupitoisuudesta mg:na/l. Täten saatiin myös tieto analysoidun näytteen määrästä grammoina. Jakamalla kaliumpermanganaatin kulutus ml:na näytteen määrällä grammoissa saatiin massanäytteen kappaluku.

Saadut tulokset käyvät ilmi kuviosta 5, johon saadut mitaustulokset on merkitty hajontadiagrammaan siten, että täysin SCAN-menetelmän mukaisesti mitatut kappaluvut ovat yhdellä akselilla ja keksinnön mukaista menetelmää käyttäen mitatut kappaluvut toisella akselilla.

Niin kuin aikaisemmin on mainittu, neljä erilaista massaa analysoitiin molemmilla menetelmillä. Käytettiin seuraavia symboleja:

- ⊙ = mäntysellu keittimen jälkeen
- △ = mäntysellu happikaasuvalkaisun jälkeen
- × = koivusellu ennen ensimmäistä valkaisuvaihetta
- ◻ = koivumassa ensimmäisen uuttovaiheen jälkeen

Mittaustulokset on merkitty sillä tavoin, että jos esimerkiksi tietty otettu massanäyte on antanut kappaluvun 30 SCAN-menetelmän mukaisesti ja 32 keksinnön mukaisella menetelmällä, vedetään ajateltu suora lukuarvosta 30 y-akselilla yhdensuuntaisesti x-akselin kanssa ja toinen ajateltu suora lukuarvosta 32 x-akselilla yhdensuuntaisesti y-akselin kanssa, ja siihen, missä nämä ajatellut suorat leikkaavat toisiaan merkitään piste. Se merkitsee sitä, että jos saadaan tarkkaan samat lukuarvot molemmilla analyysimenetelmillä, niin

kaikki pisteet osuvat samalle suoralle, joka lähtee koor-
dinaattiakseleiden leikkauspisteestä ja jonka kaltevuus on
tarkasti 45° . Kuvioon merkittyjen vertailukokeiden luku-
määrä on 63. Mitattujen arvoparien lineaarisessa regressio-
analyysissä (joka suoritettiin sillä tavoin kuin on seli-
tetty sivuilla 323 ja 324 kirjassa "Statistical Package for
the Social Sciences", toinen painos, julkaissut McGraw-Hill
Book Company) osoittautui, että mitattujen lukuarvojen vä-
lillä vallitsee seuraava yhteys

$$\text{Kappaluku}_{\text{SCAN}} = 1,07 \cdot \text{kappaluku}_{\text{keksintö}} + 0,25.$$

Eri pisteiden hajonta tämän suoran ympärille on hyvin pieni,
mikä käy ilmi siitä, että korrelaatiokerroin r (laskettuna
sillä tavoin kuin on selitetty sivuilla 280 ja 281 kirjassa
"Statistical Package for the Social Sciences", toinen painos,
julkaisija McGraw-Hill Book Company) on 0,999. r :n ihanne-
arvo on 1,0, mistä käy ilmi, että saavutettu korrelaatio
on yllättävän hyvä.

Edellä olevasta kaavasta käy ilmi, että keksintöä käyttäen
mitatut kappaluvut ovat hiukan pienemmät kuin SCAN-menetel-
män mukaan mitatut kappaluvut. Mistä tämä erotus aiheutuu,
ei ole selvitetty, mutta se saattaa riippua massanäytteiden
erilaisista käsittelyistä. SCAN-menetelmän mukaisissa ana-
lyyseissä näytteet kuivatettiin ennen kemiallista analyysiä,
korkeassa, 105°C lämpötilassa, kun taas keksinnön mukaisessa
menetelmässä näytteitä ei kuivatettu, vaan massa lisättiin
reaktioastiaan noin 30 % sakeana. Aikaisemmin tehdyissä
 105°C :ssa kuivatettujen ja 40°C :ssa kuivatettujen massojen
vertailuissa, jotka molemmat kuivatustavat ovat SCAN-menetel-
män mukaiset, on havaittu samanlainen erotus. Verraten nopea
kuivatus korkeassa lämpötilassa näyttää tähän mennessä suo-
ritettujen tutkimusten mukaan johtavan suurempaan kappalukuun
siihen verrattuna, että massaa ei kuivateta lainkaan tai kui-
vatetaan hyvin hellävaraisesti.

Edellä osoitettu täysin SCAN-menetelmän mukaan mitattujen ja keksintöä käyttäen mitattujen kappalukujen välinen hyvä korrelaatio osoittaa, että on mahdollista lyhentää kokonaiskäsittelyaikaa massojen kappaluksia määrittäessä vähintään 40 minuutilla, ylläpitäen hyvä analyysitarkkuus.

Esimerkki 2

Sulfaattimassaa otettiin ulos välittömästi keittimen jälkeen, Massa analysoitiin toisaalta SCAN-menetelmän mukaisesti (kuivattaen massaa 45-60 minuuttia 105°C lämpötilassa) ja toisaalta käyttäen keksinnön mukaista menetelmää, mikä tietää sitä, että massaa ei kuivatettu eikä punnittu ennen kemiallista analyysiä. Otettu massanäyte seulottiin ja pestiin samalla tavoin kuin esimerkin 1 johdannosta käy ilmi. Kymmenen analyysiä suoritettiin kummallakin menetelmällä.

Saadut mittaustulokset käyvät ilmi taulukosta 1.

		<u>Taulukko 1</u>	
	Kappaluku keksinnön mukaan		Kappaluku SCAN-menetel- män mukaan
	31,5		32,9
	31,3		33,2
	31,6		33,5
	31,4		33,4
	31,0		33,5
	31,4		33,5
	30,8		33,7
	31,6		33,6
	31,2		33,5
	<u>31,3</u>		<u>33,3</u>
Keskiarvo	31,3		33,4
Hajonta	0,26		0,23

Hajonta = S on laskettu totunnaiseen tapaan, joka on selitetty esimerkiksi sivulla 184 kirjassa "Statistical Package for the Social Sciences", toinen painos, julkaisija McGraw-Hill Book Company,

Niin kuin asianomaisilla menetelmillä mitattujen kappalukujen keskiarvosta käy ilmi, saatiin näissäkin kokeissa jonkin verran suurempi lukuarvo keksinnön mukaisella menetelmällä. Lisäksi käy ilmi, että saatujen mittaustulosten hajonta on yllättävän pieni molemmissa menetelmissä.

Tämä osoittaa, että keksintöä käyttäen on mahdollista merkittävästi lyhyemmässä ajassa kuin aikaisemmin on ollut mahdollista, laskettuna massanäytteen ottamisesta kappaluvun laskemiseen, saada tarkka tieto massan ligniinipitoisuudesta, mikä huomattavasti helpottaa eri massanvalmistusvaiheiden ohjausta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellumassan ominaisuuksien, esimerkiksi ligniinipitoisuuden määrittämiseksi, jossa näyte-erä massaa otetaan ja analysoidaan kemiallista tai fysikaalista tietä, t u n n e t t u siitä yhdistelmästä, että näyte ensiksi analysoidaan ja sen jälkeen määritetään analysoidun näytteen tarkka massamäärä, joka on välttämätön kyseessä olevan massan ominaisuuden laskemiseksi, saattamalla koko analysoitava näyte tai mitattu osa siitä laimean kuitususpension muodossa kulkemaan optisen mittauslaitteen läpi kuitupitoisuuden mittaamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että näyte analyysin jälkeen ja ennen optista mittausta laimennetaan mitatulla määrällä vettä siten, että kuitususpension sakeus tulee olemaan alle 5 %, mieluummin 1 %.
3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitususpensio analyysin jälkeen vietään keräysastiaan, josta kuitususpensiovirta useita kertoja otetaan ja saatetaan kulkemaan mainitun optisen mittauslaitteen läpi ja sen jälkeen palautetaan keräysastiaan.
4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuitususpension kulkiessa optisen mittauslaitteen läpi mitattua signaalia verrataan aikaisemmin kalibrointikokeissa mitattuihin signaaleihin kuitupitoisuuden laskemiseksi mg:na massaa suspensionesteen litraa kohti.
5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että otettu massanäyte pestään ja mahdollisesti seulotaan ennen analyysin suorittamista.
6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että otettu massanäyte muodostetaan yhtenäiseksi massa-arkiksi ennen analyysin suorittamista.
7. Laite selluloosamassanäytteiden ligniinipitoisuuden

- määrittämiseksi, t u n n e t t u yhtäältä välineistä alustavaa kemiallista analyysiä varten, joihin kuuluu titrausvälineistö, säiliöitä (3, 4) kemikaaliliuoksia varten, annostuslaitteita (5, 6) kemikaaliliuoksia varten, johtoja kemikaaliliuosten kuljetusta varten, jotka avautuvat reaktioastiaan (1) ja mahdollisesti siihen upotettu laite (2) massasuspension hämmentämistä varten ja toisaalta välineet jälkeen seuraavaa, optista tietä tapahtuvaa painon määrittystä varten, joihin kuuluu mitta-astia (7) massasuspensiota varten, johto (12) ja siihen kuuluva pumppu (11) massasuspension toistuvaa kierrätystä varten ylläpitäen massakuidut tasaisesti jakautuneina suspensioon, optinen mittauslaite (13), jonka läpi kiertävä massasuspensio kulkee ja johon kuuluu valonlähde, havaitsimet massasuspension läpi kulkeneen valon havaitsemiseksi ja yksikkö mittaussignaalien rekisteröimiseksi ja laskemiseksi sekä mahdolliset johdot (9, 8) massasuspension siirtoa varten mitta-astiasta optiseen mittauslaitteeseen ja vastaavasti veden lisäämistä varten mitta-astiaan.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että reaktioastiana ja mitta-astiana on yksi ja sama astia (17).
9. Patenttivaatimuksen 7 ja 8 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että keräysastia (10) on sijoitettu mitta-astian (7) ja massasuspension kierrätysjohdon (12) väliin.
10. Patenttivaatimusten 7-9 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että titrauslaitteisto koostuu loppupistetitraattorista (42), johon kuuluu elektrodipari (40, 41), joka on upotettu reaktioastiaan (28) redoxpotentiaalinen hyppäyksellisen muutoksen havaitsemista varten.
11. Patenttivaatimusten 7-10 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että siihen täysautomaattista analyysiä varten sisältyy näytteenottolaite (51) ja sen jälkeen seuraava laite (54) otetun massasuspension pesua ja/tai seulontaa varten,

johdot (53, 57, 55, 56) massasuspension siirtoa varten näytteenottolaitteesta pesulaitteeseen ja sen jälkeen edelleen mittaus- ja reaktioastiaan (52) ja pesunesteen siirtoa varten pesulaitteeseen ja vastaavasti puhtaaksipestyn aineksen siirtoa pesulaitteesta sekä yksikkö (71) mittaparametrien havaitsemista ja keräystä sekä lopullista massan ligniinipitoisuuden laskemista varten.

Patentkrav

1. Förfarande för bestämning av cellulosamassaegenskaper, exempelvis ligninhalt, varvid en provmängd av massa uttages och analyseras på kemisk eller fysikalisk väg, k ä n n e t e c k n a t a v kombinationen, att provet först analyseras och därefter bestämmes den exakta massamängd i det analyserade provet som är nödvändig för uträkning av massaegenskapen i fråga, genom att hela eller en uppmätt del av det analyserade provet i form av en fibersuspension med låg koncentration bringas att passera en optisk mätanordning under uppmätande av fiberhalten.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att provet efter analysen och före den optiska mätningen spädes med uppmätt mängd vatten så, att koncentrationen hos fibersuspensionen understiger 5%, företrädesvis 1%.
3. Förfarande enligt patentkraven 1-2, k ä n n e t e c k n a t därav, att fibersuspensionen efter analysen föres till ett uppsamlingskärl, varifrån en fibersuspensionsström upprepade gånger uttages och bringas att passera den optiska mätanordningen för att därefter återföras till uppsamlingskärlet.
4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att uppmätt signal vid fibersuspensionens passage genom den optiska mätanordningen jämföres med tidigare uppmätta signaler vid kalibreringsförsök för uträknande av fiberhalten i mg massa per liter suspensionsvätska.
5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det uttagna massaprovet tvättas och eventuellt silas innan analysen utföres.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det uttagna massaprovet formas till ett sammanhängande/massaark innan analysen utföres.

7. Apparat för bestämning av ligninhalten hos prov av cellulosamassa, k ä n n e t e c k n a d av, dels medel för inledande kemisk analys innefattande titrerutrustning, behållare (3, 4) för kemikalielösningar, doseringsanordningar (5, 6) för kemikalielösningarna, ledningar för transport av kemikalielösningarna mynnande i ett reaktionskärl (1) och eventuellt däri nerförd anordning (2) för omröring av massasuspension och dels medel för efterföljande viktbestämning på optisk väg innefattande mätkärl (7) för massasuspensionen, ledning (12) med tillhörande pump (11) för upprepad cirkulation av massasuspensionen under upprätthållande av en jämn fördelning av massafibrer i suspensionen, optisk mätanordning (13) genom vilken den cirkulerande massasuspensionen passerar uppvisande ljuskälla, detektorer för upptagande av genom massasuspensionen passerat ljus och enhet för registrering och uträkning av mätsignal och eventuella ledningar (9, 8) för transport av massasuspensionen från mätkärlet till den optiska mätanordningen respektive för tillförsel av vatten till mätkärlet.

8. Apparat enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a d av, att reaktionskärl och mätkärlet utgöres av ett och samma kärl (17).

9. Apparat enligt kraven 7-8, k ä n n e t e c k n a d av, ett uppsamlingskärl (10) placerat mellan mätkärlet (7) och cirkulationsledningen (12) för massasuspensionen.

10. Apparat enligt kraven 7-9, k ä n n e t e c k n a d av, att titrerutrustningen utgöres av en ändpunktstitrator (42) med ett elektroddpar (40, 41) nerförd i reaktionskärlet (28) för avkännande av en språngartad förändring av redoxpotentialen.
11. Apparat enligt kraven 7-10, k ä n n e t e c k n a d av, att för helautomatisk analys inbegrips provuttagningsanordning (51) och därefter följande anordning (54) för tvättning och/eller silning av den uttagna massasuspensionen, ledningar (53, 57, 55, 56) för transport av massasuspensionen från provuttagningsanordningen till tvättanordningen och därefter vidare till mät- och reaktionskärlet (52) och för transport av tvättvätska till tvättanordningen respektive transport av urtvättat material från tvättanordningen samt enhet (71) för avkänning och uppsamling av mätparametrar och slutlig uträkning av massans ligninhalt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patent Abstracts of Japan, abstract of JP 56-142458, publ. 1981-11-06.

Fig. 1

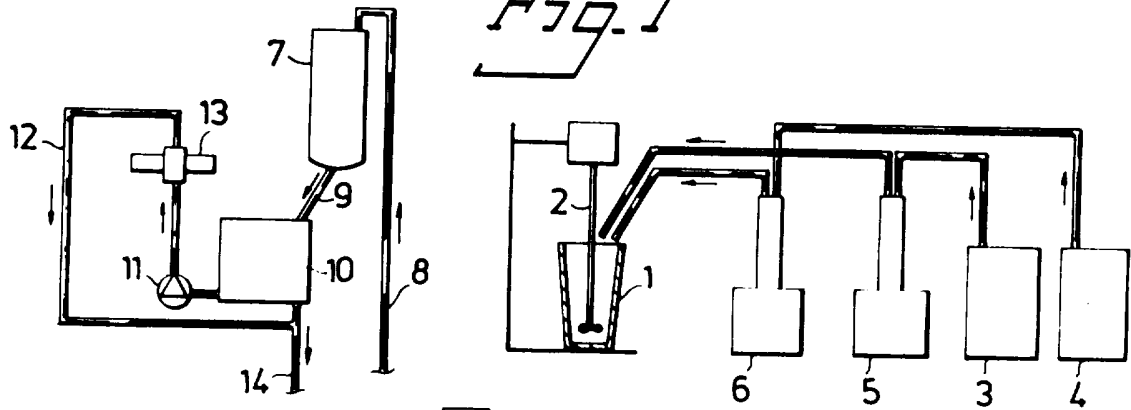


Fig. 2

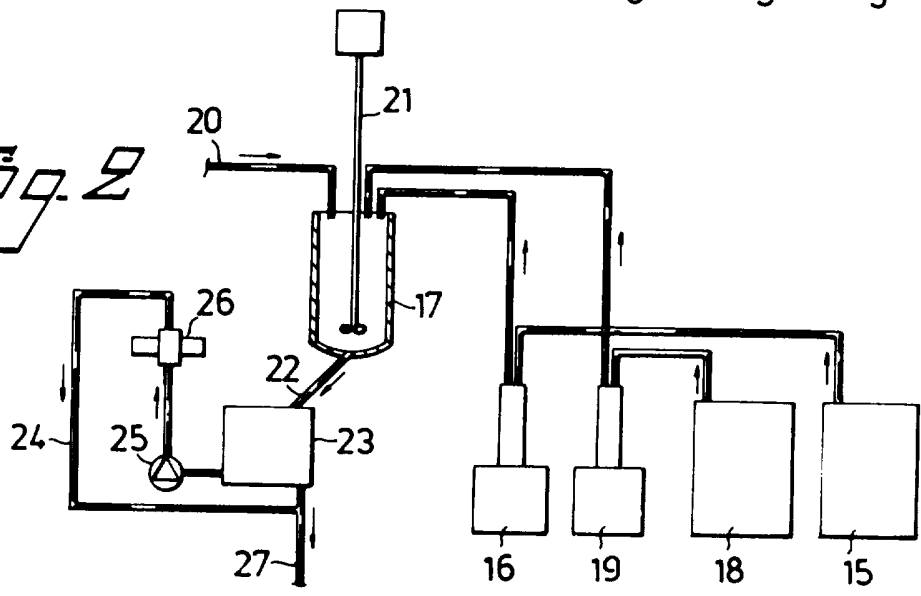
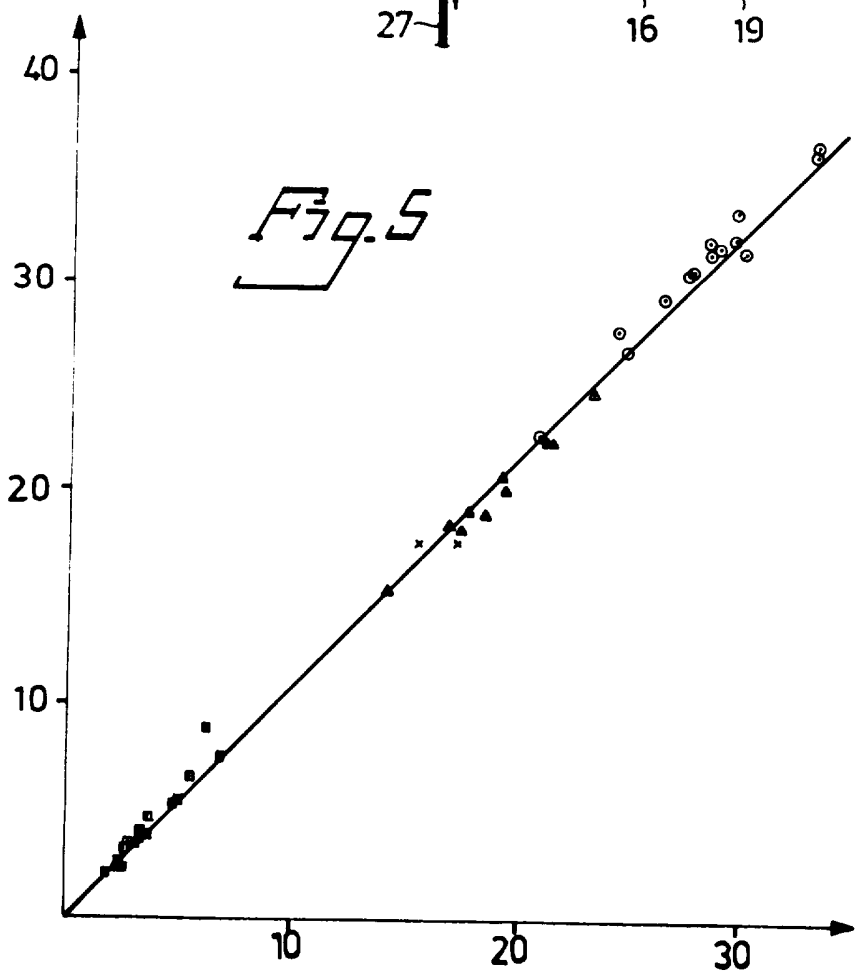


Fig. 5



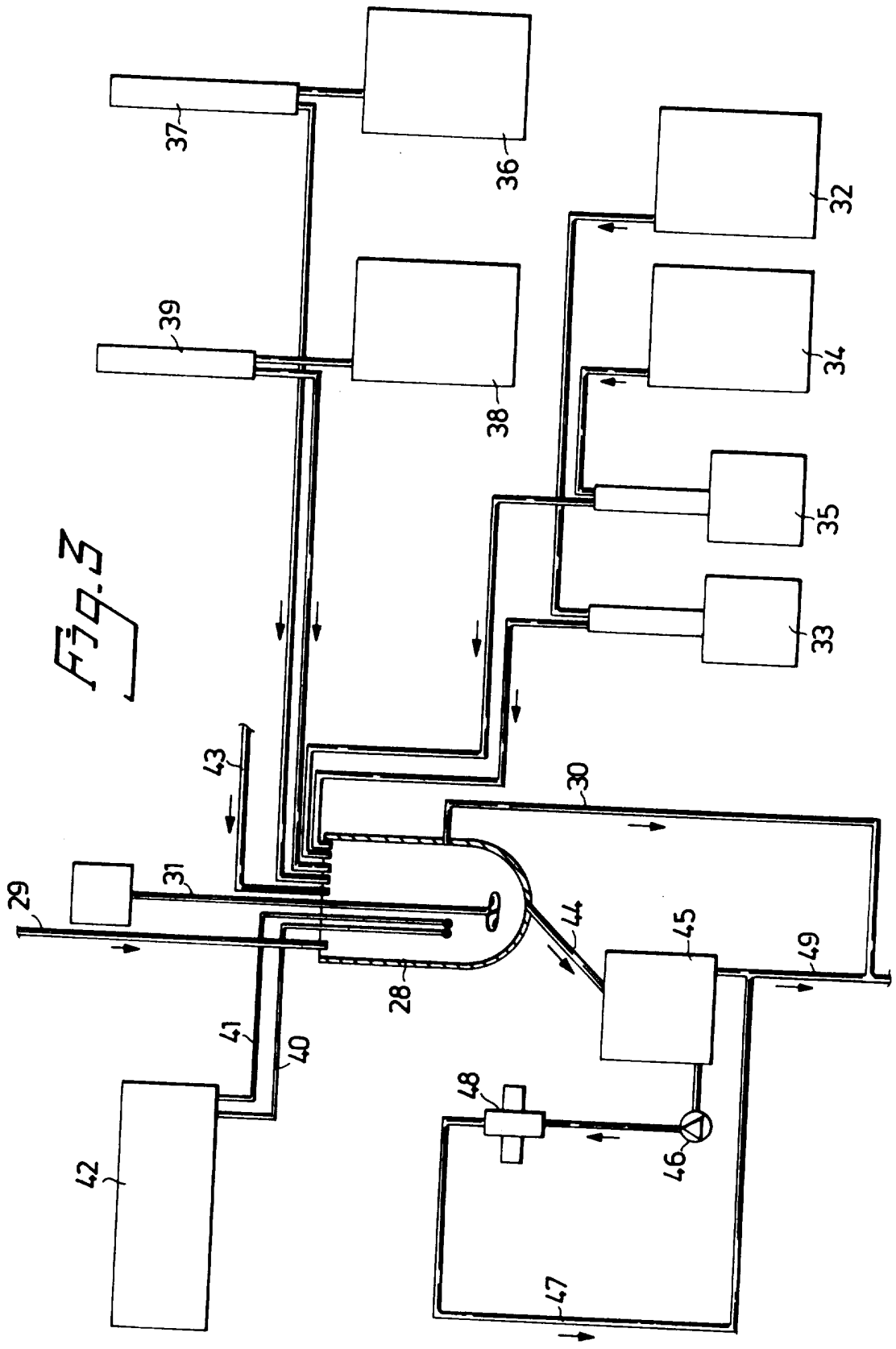


Fig. 3

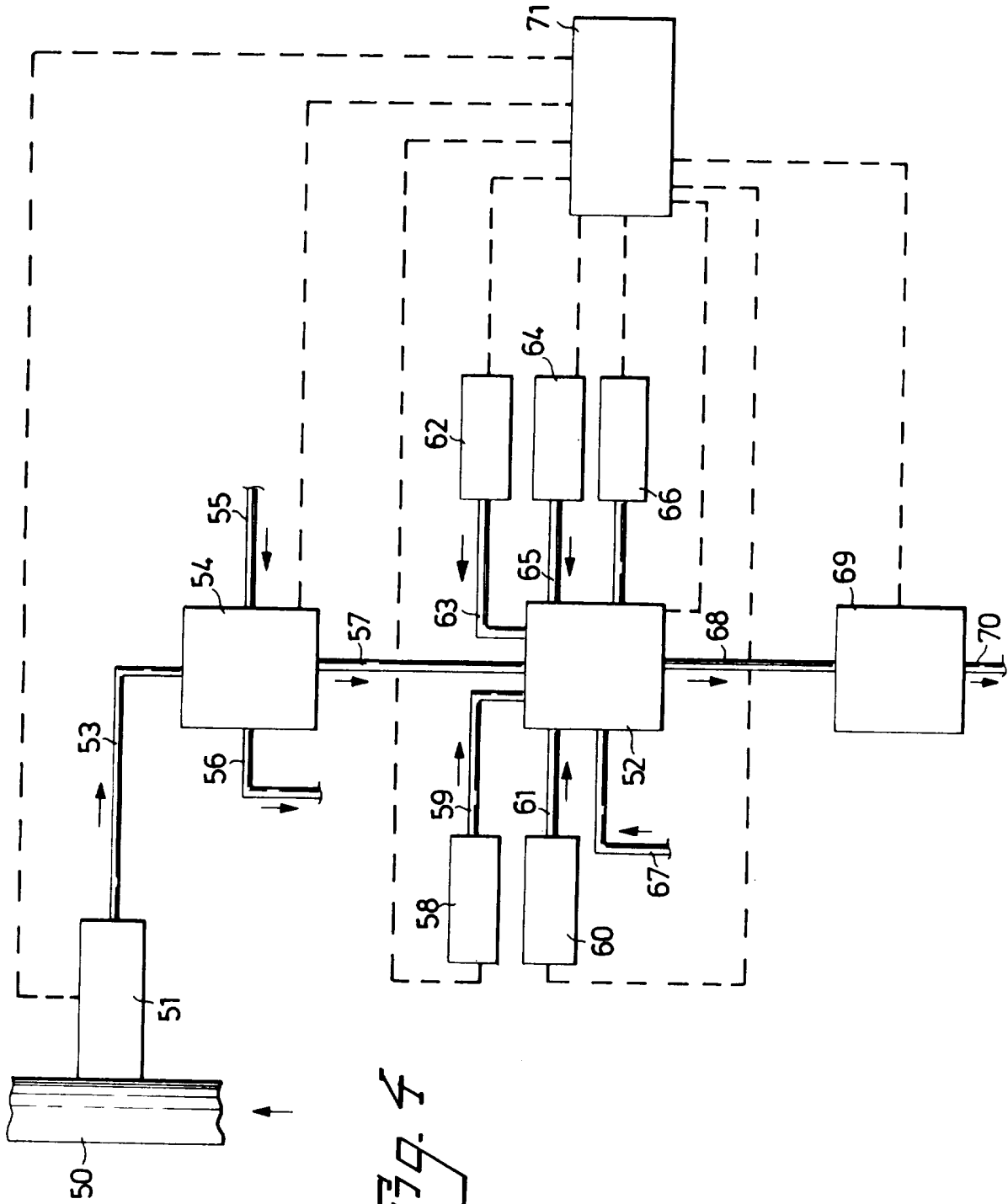


Fig. 4