



SUOMI-FINLAND  
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT

80526

C (15) Patenttihallitus  
Patent meddelat 11 03 1990

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

G 01N 27/46

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	863615
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	08.09.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	08.09.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	09.03.88
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.02.90

(71) Hakija - Sökande

1. Savcor-Consulting Oy, Vuorikatu 5 A, 50100 Mikkeli, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Savisalo, Hannu, Vuorikatu 3 B 28, 50100 Mikkeli, (FI)  
2. Kerola, Timo, Tuukkalan sairaala E 14, 50500 Mikkeli, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

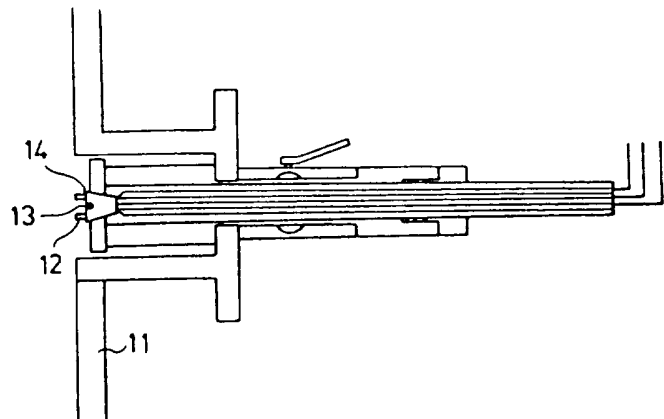
Menetelmä sellunkeiton ohjaamiseksi  
Förfarande för styrning av cellulosakok

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI B 64669 (D 21 C 7/12), FI B 65675 (G 01 N 27/46), FI B 42766 (G 01 N 27/26),  
DE C 824268 (42 1 3/05)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään sellunkeiton ohjaamiseksi mittaamalla sellukattilassa olevien sellukeittoon olennaisesti vaikuttavien kemikaalioiden aktiivisuutta, jolloin mittaustuloksen perusteella ohjataan sellukattilaan lisättävien kemikaalioiden syöttöä. Mittaus suoritetaan sijoittamalla sellukattilaan yksi tai useampi mittauselektrodi (12) ja vertailuelektrodi (13) sekä virtaa syöttävä vastaelektrodi (14), jolloin muodostuneeseen virtapiiriin syötetään virtalähteestä (15) virtaa siten, että mittauselektrodin (12) ja vertailuelektrodin (13) välinen jännite, toisin sanoen mittauselektrodin (12) sähkökemiallinen potentiaali on olennaisesti vakio, jolloin ko. potentiaalia vastaava virta on suoraan verrannollinen mainittujen kemikaalioiden aktiivisuuteen.



80526

Uppfinningen avser ett förfarande för styrning av cellulosakokning genom mätning av aktiviteten av kemikalier som finns i cellulosapannan och som väsentligt påverkar cellulosakokningen, varvid matningen av kemikalier som skall tillsättas i cellulosapannan styrs på basis av mätresultatet. Mätningen utförs genom placering av en eller flera mätelektroder (12) och en referenselektrod (13) samt en strömmatande motelektrod (14) i cellulosapannan, varvid till den bildade strömkretsen matas ström från en strömkälla (15) så, att spänningen mellan mätelektroden (12) och referenselektroden (13), med andra ord mätelektrodens (12) elektrokemiska potential är väsentligen konstant, varvid strömmen som motsvarar ifrågavarande potential är direkt proportionell mot aktiviteten av nämnda kemikalier.

1 Menetelmä sellunkeiton ohjaamiseksi  
Förfarande för styrning av cellulosakok

5

Keksinnön kohteena on menetelmä sellunkeiton ohjaamiseksi mittaamalla  
sellukattilassa olevien sellukeittoon olennaisesti vaikuttavien kemikaa-  
10 lioiden aktiivisuutta, jolloin mittaustuloksen perusteella ohjataan sellu-  
kattilaan lisättävien kemikaalioiden syöttöä.

Sellunkeiton ohjauksessa tarvitaan tietoa eri prosessimuuttujista. Tulevan  
ja poistuvan massavirtauksen hallinnan lisäksi keiton edistymistä seura-  
15 taan liukenevan ligniinin avulla.

Itse massan ligniinisäällön määrittäminen kuvaisi parhaiten keiton edis-  
tymistä, mutta sen määrittäminen on liian aikaavievää ja lisäksi edustavan  
näytteen saaminen massasta keiton aikana on erittäin vaikeaa. Näistä syistä  
20 johtuen keiton seurannassa on keskitytty keittoliuoksen kemikaalikonsen-  
traatioiden analysointiin. Yleisimmin käytetty muuttuja on aktiivi eli  
vaikuttava alkali.

Yleisimmin käytetty vaikuttavan alkalin analysointimenetelmä perustuu  
25 titraukseen.

Tietokoneohjattuja jatkuvatoimisen keiton vaikuttavan alkalin analysointi-  
toreista ehkä tunnetuin on laite, jossa titraus suoritetaan hiilidiok-  
sidilla. Titraus tapahtuu paineen alaisena mittaamalla reaktion lämpö-  
30 tila ja määrittämällä titrauksen loppupiste titrauskäyrästä tietokoneen  
avulla.

Vaikuttavan alkalin analysointiin on kehitetty myös calorimetriseen tit-  
raukseen perustuvia laitteita.  
35

Näiden menetelmien epäkohtana on se, että näytteenotossa ei voida ottaa  
näytteitä sellukattilassa mielivaltaisista paikoista, joten näyte ei ole

- 1 riittävän edustava. Lisäksi analysointi perustuu pitoisuuteen eikä aktiivisuuteen, mikä heikentää tulosten luotettavuutta. Laiteratkaisut ovat kalliita ja monimutkaisia, josta johtuen virhemahdollisuudet ovat suuret. Lisäksi kunnossapito aiheuttaa huomattavia kustannuksia.
- 5 Johtokykymittausta on käytetty vaikuttavan alkalien mittaamiseen lisääntyvässä määrin johtuen mittaustekniikan yksinkertaisuudesta ja halpuudesta. Toisaalta monet tekijät kuten lämpötila, natriumkarbonaatti ja natriumsulfidi vaikuttavat johtokykyyn ja niiden muutokset on otettava huomioon.
- 10 Johtokykymittauksen selektiivisyys ei kuitenkaan ole riittävän hyvä, koska mittaustekniikka ei reagoi kyllin nopeasti ioneihin. Lisäksi elektrodien likaantuminen aiheuttaa ongelmia ja virheitä mittauksessa. Puhdistus ja sen jälkeen tarvittava uudelleen kalibrointi ja skaalaus lisää käyttö-
- 15 kustannuksia.
- Ioni-selektiivisen elektrodin käyttö perustuu ionin aktiivisuuteen, joka voidaan ajatella eräänlaisena tehollisena konsentraationa. Elektrodin antama potentiaali on funktio aktiivisuuden logaritmista. Ioniselektiivisistä elektrodeista tunnetuin on pH-anturi, jonka arvo on funktio vetyionin aktiivisuuden logaritmista.
- 20 Ioni-selektiivisyyteen perustuvan mittaustekniikan etuja on anturien sijoitettavuus prosessivirtaan, jolloin usein hankalaa näytteenottoa ei tarvitse järjestää. Sulfaattiprosessin yhteydessä käytetyillä ioniselektiivisillä elektrodeilla saavutetaan muihin käytössä oleviin analyysimenetelmiin nähden hieman parempi informaation selektiivisyys, mikä ei kuitenkaan ole riittävän hyvä. Tähän sovellutukseen kaupallisesti saatavilla ovat pH-elektrodin lisäksi natrium- ja sulfidi-ionielektrodit.
- 30 Kaikilla edellä kuvatuilla tunnetuilla menetelmillä on heikkona puolena joko se, että ne vaativat hankalaa näytteenottoa tai että analyysitulokset eivät ole riittävän selektiivisiä.
- 35 Keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä, jossa on vältetty tunnetuissa menetelmissä esiintyvät epäkohdat.

1 Keksintö on tämän vuoksi ja myöhemmin selviävien tarkoitusten saavuttamiseksi pääasiassa tunnettu siitä, että mittaus suoritetaan sijoittamalla sellukattilaan yksi tai useampi mittauselektrodi ja vertailuelektrodi sekä virtaa syöttävä vastaelektrodi, jolloin muodostuneeseen virtapiiriin 5 syötetään virtalähteestä virtaa siten, että mittauselektrodin ja vertailuelektrodin välinen jännite, toisin sanoen mittauselektrodin sähkökemiallinen potentiaali on olennaisesti vakio, jolloin ko. potentiaalia vastaava virta on suoraan verrannollinen mainittujen kemikaalioiden aktiivisuuteen.

10

Keksinnössä käytetään hyväksi liukenevan elektrodin virrantiheyden ja kemikaalikonsentraatioiden välistä riippuvuutta.

Mittauksessa käytetään metallipintaa, joka on sopivalla sähkövirralla 15 saatettu aktiivitilaan siten, että se parhaiten reagoi halutun ionikonsentraation muutoksiin. Keittoliuoksen alkalipitoisuus ja sulfiditeetti sekä niiden muutokset ovat erittäin selvästi ja nopeasti nähtävissä sopivan liuotettavan metallin virrantiheyksistä.

20 Keksinnön mukaisen menetelmän etuna tunnettuun tekniikan tasoon nähden on lisäksi se, että mittausantureita voidaan huoletta asentaa useita eri puolille keittoastiaa, jolloin näyte on edustava. Mittauselektrodit ovat metallia ja siksi mekaanisesti kestäviä. Koska mittaukseen käytetään liukenevaa elektrodia, ei anturin likaantuminen aiheuta ongelmia. Menetelmällä 25 saadaan nopeasti ja tarkasti tietoja sellunkeiton kemikaalikonsentraatioista niin, että sitä voidaan käyttää ohjaamaan kemikaalisyöttöjä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä sellukattilaan on läpivientien avulla asennettu mittausanturi, jossa on metallinen mittauselektrodi, virtaa 30 syöttävä vastaelektrodi ja sähkökemiallista potentiaalia mittaava vertailuelektrodi. Mittausanturin koekappale ja vastaelektrodi muodostavat virtapiirin, johon syötetään virtalähteestä virtaa siten, että vertailuelektrodin ja koekappaleen välinen ennalta asetettu jännite pysyy vakiona. Tässä järjestelyssä piirissä kulkeva virta on riippuvainen keittoliuoksen 35 kemikaalikonsentraatioista.

Vaikuttavan alkalin määrä on suoraan verrannollinen mittauspiirissä kulkevaan virtaan. Virta kulkee mittauselektrodin ja vastaelektrodin välillä,

1 kun potentiostaattisessa piirissä mittauselektrodin ja vertailuelektrodin välinen jännite-ero on säädetty sopivaan arvoon.

5 Sekä alkaliteetin että sulfiditeetin määrittämisessä sopiva jännitealue on välillä -500...-1500 mV kalomelielektrodiin nähden.

Mittauselektrodi voi olla hiiliterästä, rautaa, kuparia, sinkkiä, kadmiumia tai monel-metallia. Vertailuelektrodi voi olla mikä tahansa systeemiin sopiva elektrodi.

10

Keksintöä selitetään yksityiskohtaisesti viittaamalla oheisien piirustuksien kuvioissa esitettyyn keksinnön erääseen edulliseen suoritusmuotoon, johon keksintöä ei kuitenkaan ole tarkoitus yksinomaan rajoittaa.

15 Kuvio 1 esittää erästä keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamisessa käytettyä anturiratkaisua sellukattilaan sovellettuna kaaviomaisena sivukuvana.

20 Kuvio 2 esittää graafisesti keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä saatuja mittaustuloksia.

Kuvio 3 esittää graafisesti kahden eri ionin virta-potentiaalisuhdetta.

25 Kuvio 4 esittää keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyä virtapiiriä kaaviomaisena kuvana.

Kuviossa 1 on esitetty eräs tapa anturin viemiseksi sellukattilaan. Tämä voidaan luonnollisesti järjestää myös muilla tavoilla. Lisäksi itse virtapiiri voidaan järjestää eri tavalla poikkeamatta keksinnön ideasta.

30

Kuvion 1 ja 4 mukaisessa suoritusmuodossa sellukattilan seinämää on merkitty viitenumerolla 11, mittauselektrodi viitenumerolla 12, vertailuelektrodi viitenumerolla 13 ja vastaelektrodi viitenumerolla 14. Kuvion 4 mukaisessa virtapiirissä virtalähdettä on merkitty viitenumerolla 15.

35

Kuviossa 2 on esitetty mittaustuloksia, jotka on saatu keksinnön mukaista menetelmää käyttäen. Kuviossa 2 on y-akselina vaikuttavan alkalien määrä

- 1 yksikössä g/l ja x-akselina on mittauspiirissä kulkeva virta I yksikössä mA. Virta I on saatu mittauselektrodin 12 ja vastaelektrodin 14 välillä kulkevasta virrasta, kun potentiostaattisessa piirissä mittauselektrodin 12 ja vertailuelektrodin 13 välinen jännite-ero on säädetty sopivaan  
5 arvoon.

Keksinnön mukainen menetelmä on erittäin selektiivinen eri ionien suhteen. Kuviossa 3 on esitetty kaaviokuva kahden eri ionin a) ja b) virta-potentiaalisuhteesta. Tilanne on suotuisin silloin, kun  $U_1$  vastaa virtaa  $I_1$   
10 ja  $U_2$  virtaa  $I_2$ .

15

20

25

30

35

## 1 Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellunkeiton ohjaamiseksi mittaamalla sellukattilassa olevien sellukeittoon olennaisesti vaikuttavien kemikaalioiden aktiivisuutta, jolloin mittaustuloksen perusteella ohjataan sellukattilaan lisättävien kemikaalioiden syöttöä, t u n n e t t u siitä, että mittaus suoritetaan sijoittamalla sellukattilaan yksi tai useampi mittauselektrodi (12) ja vertailuelektrodi (13) sekä virtaa syöttävä vastaelektrodi (14), jolloin muodostuneeseen virtapiiriin syötetään virtalähteestä (15) virtaa siten, että mittauselektrodin (12) ja vertailuelektrodin (13) välinen jännite (U), toisin sanoen mittauselektrodin (12) sähkökemiallinen potentiaali on olennaisesti vakio, jolloin ko. potentiaalia vastaava virta (I) on suoraan verrannollinen mainittujen kemikaalioiden aktiivisuuteen.

15

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mittauselektrodina (12) käytetään hiiliterästä, rautaa, kuparia, sinkkiä, kadmiumia tai monel-metallia.

20 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mittauselektrodin (12) sähkökemiallinen potentiaali on välillä -500...-1500 mV kalomelielektrodiin nähden.

25

30

35



## 1 Patentkrav

1. Förfarande för styrning av cellulosakok genom mätning av aktiviteten av kemikalier som väsentligt påverkar cellulosakoket, varvid matningen av kemikalerna som skall tillsättas cellulosapannan styrs på basen av mätresultatet, k ä n n e t e c k n a t därav, att mätningen utförs genom att placera en eller flera mätelektroder (12) och en referenselektrod (13) samt en strömmatande motelektrod (14) i cellulosapannan, varvid man till den bildade strömkretsen matar ström från en strömkälla (15) på sådant sätt, att spänningen mellan mätelektroden (12) och referenselektroden (13), med andra ord mätelektrodens (12) elektrokemiska potential är väsentligen konstant, varvid strömmen som svarar mot ifrågavarande potential är direkt proportionell mot aktiviteten av nämnda kemikalier.

15

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man som mätelektrod (12) använder sig av kolstål, järn, koppar, zink, kadmium eller monel-metall.

20 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att mätelektrodens (12) elektrokemiska potential är -500...-1500 mV i förhållande till kalomelektroden.

25

30

35

80526

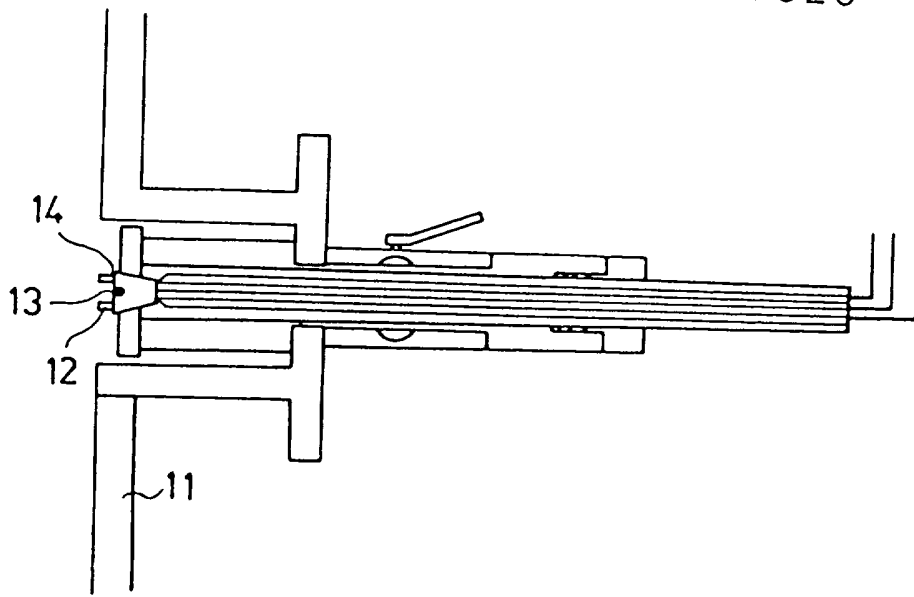


FIG. 1

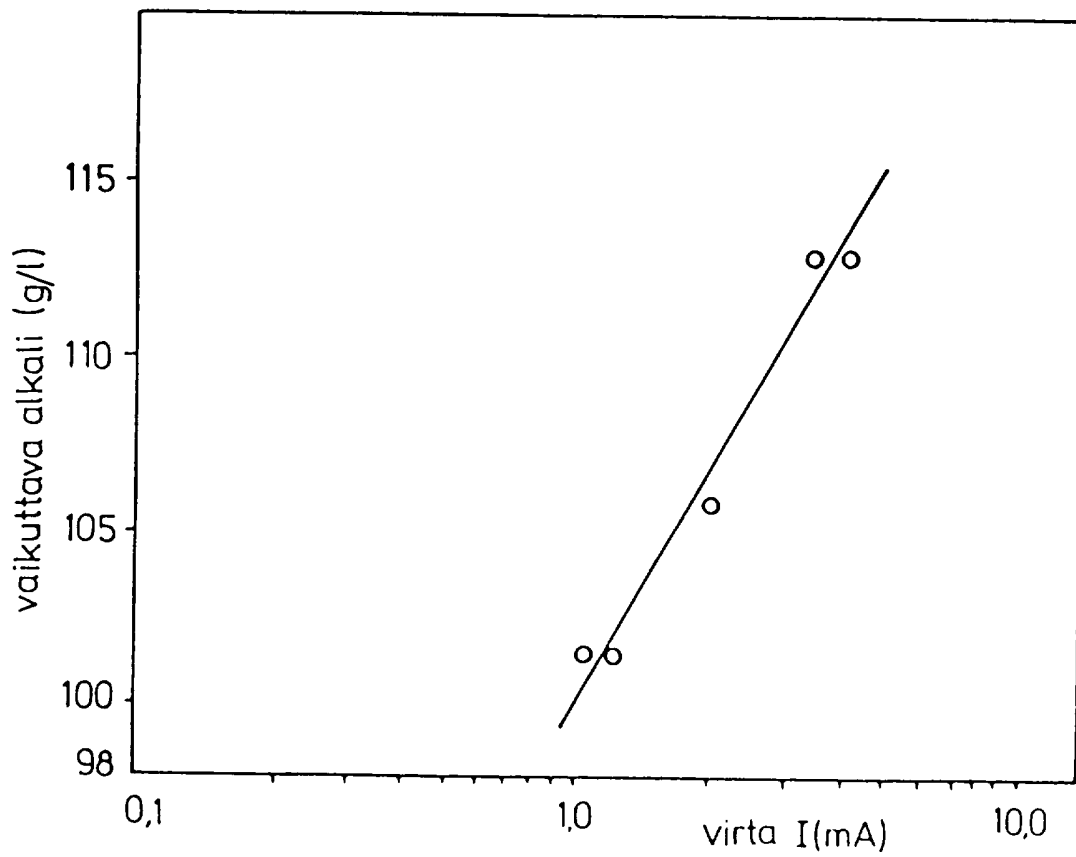


FIG. 2

80526

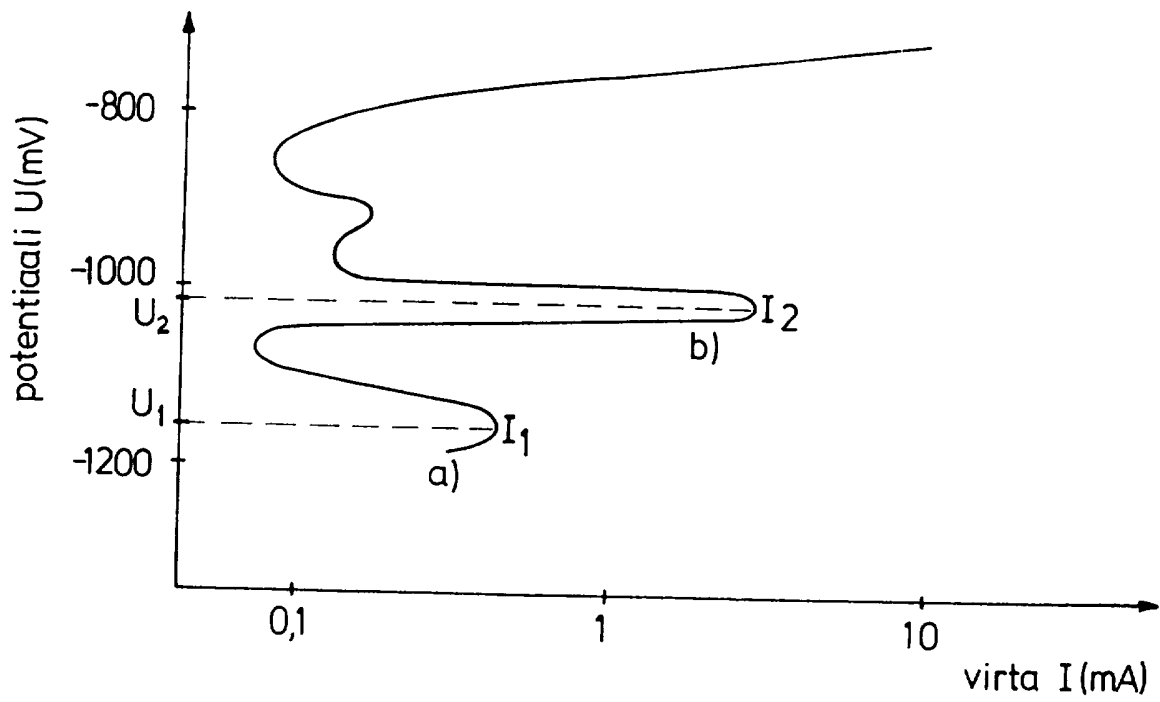


FIG. 3

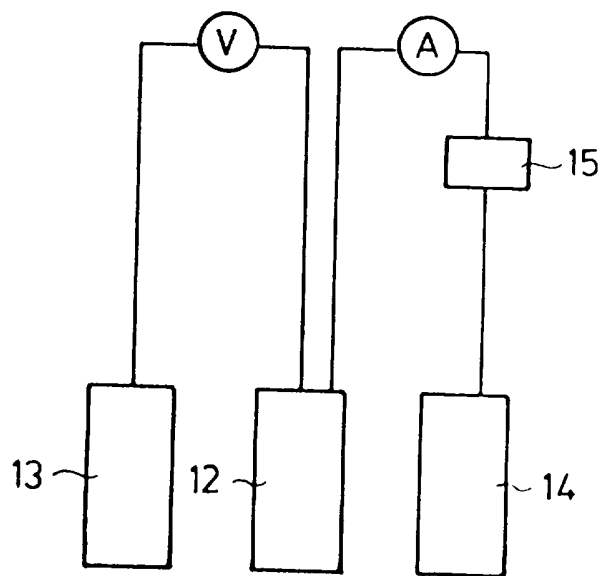


FIG. 4