



CHALMERS

Inverkan av tvättsteget efter syrgasdelignifiering av sulfatmassa av barrved

Syrgasdelignifiering utförd med autoklav i pilotskala. Analysering av extraktivämneshalter, kappatal samt ljushet.

Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet kemiteknik

ERICA JOHNSSON
MALIN PETTERSSON

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2021
www.chalmers.se

Inverkan av tvättsteget efter syrgasdelignifiering av sulfatmassa av barrved

Syrgasdelignifiering utförd med autoklav i pilotskala. Analysering av kappatal, extraktivämneshalten samt ljushet.

ERICA JOHNSON

MALIN PETTERSSON

Institutionen för Kemi och kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige, 2021

Inverkan av tvättsteget efter syrgasdelignifiering av sulfatmassa av barrved

Syrgasdelignifiering utförd med autoklav i pilotskala. Analysering av kappatal, extraktivämneshalten samt ljushet.

The Impact of the Washing Step after Oxygen Delignification of Kraft Pulp from Softwood.

Oxygen Delignification Performed with Autoclave in Pilot Scale. Analysing of Extractive Content, Kappa Number and Brightness.

ERICA JOHNSON

MALIN PETTERSSON

© ERICA JOHNSON, 2021

© MALIN PETTERSSON, 2021

Institutionen för kemi och kemiteknik

Chalmers tekniska högskola

The Impact of the Washing Step after Oxygen Delignification of Kraft Pulp from Softwood.

Oxygen Delignification Performed with Autoclave in Pilot Scale. Analysing of Extractive Content, Kappa Number and Brightness.

ERICA JOHNSON

MALIN PETTERSSON

Department of Chemistry and Chemical Engineering

Chalmers University of Technology

ABSTRACT

Oxygen delignification is an important process step in paper pulp production for decomposition of lignin, but to preserve the cellulose chains. The method makes the pulp production more environmentally friendly and economic, mainly because it lowers the need of bleaching chemicals. The purpose of this thesis is to analyse the effect of the washing step after oxygen delignification in BIM Kemi:s pilot plant, this is done by using different parameter settings in the washing step. The difference of the settings and the repeatability in the method was investigated by analysing extractive content, kappa number and brightness of the pulp. The result show that the washing step affect extractive content, kappa number and brightness. Washing with more water is lowering extractive content and kappa number. The washing step has a minor impact on brightness, when using the analysing method used in this study, but a trend can be seen where the result show higher brightness when washing with more water. The results show that the repeatability is satisfying with high accuracy of performance in the washing step. Overall, the case with best repeatability, is the case where washing with a dilution factor of three was performed, but it is most observable as a difference in the analysis of extractive content. Further studies in this field could be to use the parameter settings in the pilot plant that has shown the best performance in this study, to test different products and their effect of pulp.

Keywords: Oxygen delignification, Washing step, Kappa number, Extractive content, Brightness

This report is written in Swedish.

SAMMANFATTNING

Syrgasdelignifiering är ett viktigt processteg inom pappersmassaindustrin för att bryta ner lignin men samtidigt bibehålla cellulosafibrerna. Metoden gör produktionen av pappersmassa miljövänligare och mer ekonomisk, framför allt genom minskat behov av blekkemikalier. Syftet med arbetet är att utvärdera tvättstegets inverkan efter syrgasdelignifiering i BIM Kemi:s pilotanläggning, där olika parameterinställningar i tvättsteget används. Skillnader mellan olika inställningar samt repeterbarheten i metoden undersöktes genom att analysera extraktivämneshalt, kappatal och ljushet på massan. Resultatet visar att tvättsteget påverkar extraktivämneshalt, kappatal och ljushet. Vid tvätt med mer vatten sjunker både extraktivämneshalt och kappatal. Tvättsteget har en mindre påverkan på ljusheten, vid användning av analysmetoden som används i den här studien, men en trend syns där resultaten visar högre ljushet vid ökad mängd tvättvatten. Resultatet visar att repeterbarheten är god vid hög noggrannhet av utförande av tvättsteget. Det fall med bäst repeterbarhet sammantaget är det fall där spädfaktor tre användes, men det är i analys av extraktivämneshalterna det fallet utmärker sig mest. Vidare studier inom det här området kan vara att använda de parameterinställningar i pilotkokaren som visats fungera bäst i den här studien, för att testa olika produkter och deras påverkan av egenskaper i pappersmassa.

Nyckelord: Syrgasdelignifiering, Tvättsteg, Kappatal, Extraktivämneshalt, Ljushet.

Förord

Vi skulle vilja tacka BIM Kemi för att vi har fått möjlighet att skriva vårt examensarbete hos dem. Vi vill rikta ett speciellt tack till våra handledare, Fredrik Nyhlén och Andreas Wiklund, på BIM Kemi för ett mycket bra stöd och samarbete. Vi vill också tacka vår examinator, Merima Hasani, för all hjälp och respons under arbetets gång.

Innehållsförteckning

ABSTRACT	I
SAMMANFATTNING.....	II
FÖRORD.....	III
FIGURFÖRTECKNING	V
1 INLEDNING	1
1.1 SYFTE.....	2
1.2 FRÅGESTÄLLNING	2
1.3 AVGRÄNSNINGAR.....	2
2 BAKGRUND	3
2.1 SYRGASDELIGNIFIERING	3
2.2 EXTRAKTIVÄMNEN.....	4
2.3 KAPPATAL.....	5
2.4 LJUSHET	5
3 METOD	6
3.1 URVAL	6
3.2 GENOMFÖRANDET.....	6
3.3 ANALYS	6
4 UTFÖRANDE	7
4.1 SYRGASDELIGNIFIERING AV MASSA	7
4.1.1 Parameterinställningar.....	8
4.2 ANALYS AV EXTRAKTIVÄMNESHALT	8
4.2.1 Extraktion i Soxtec	9
4.2.1.1 Surgörning av massa	9
4.2.2 Analysering i GC-FID efter mikrovågsextraktion.....	9
4.3 ANALYS AV KAPPATAL.....	10
4.4 ANALYS AV LJUSHET.....	11
4.4.1 Tillverkning av pappersark	11
5 RESULTAT OCH DISKUSSION	12
5.1 EXTRAKTIVÄMNEN.....	13
5.2 KAPPATAL.....	14
5.3 LJUSHET	16
5.4 REPETERBARHET	17
5.4.1 Felkällor kopplade till repeterbarhet.....	18
5.5 JÄMFÖRELSE PILOTANLÄGGNING MOT PAPPERSBRUK	18
6 SLUTSATS OCH REKOMMENDATIONER.....	21
6.1 VIDARE STUDIER	21
REFERENSER	22
BILAGA 1	23
BILAGA 2	24
BILAGA 3	25
BILAGA 5	27
BILAGA 6	28

Figurförteckning

Figur 1. Strukturformel av guaiacyl-lignin	3
Figur 2. Reaktion av fenol under syrgasdelignifiering.	4
Figur 3. Autoklav, tryckkokare, sil med press	7
Figur 4. Soxtec till vänster, GC till höger.	8
Figur 5. Technidyne color touch 2 model ISO	11
Figur 6. Tvättstegets inverkan på extraktivämneshalt av C18:2-1: medelvärde, maximivärde, minimivärde.	13
Figur 7. Skillnader i extraktivämneshalt av C18:2-1 mellan olika parameterinställningar jämfört med kok med 500 g tvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.	14
Figur 8. Tvättstegets inverkan på kappatal: medelvärde, maximivärde, minimivärde.	15
Figur 9. Skillnader i kappatal mellan olika parameterinställningar jämfört med kok med 500 g tvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.	15
Figur 10. Tvättstegets inverkan på ljushet: medelvärde, maximivärde, minimivärde.	16
Figur 11. Skillnader i ljushet mellan olika parameterinställningar jämfört med kok med 500 g tvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.	17
Figur 12. Jämförelse extraktivämneshalt av C18:2-1 mellan tvätt med 500 g, O2-behandlad massa från bruket, maxtvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.	19
Figur 13. Jämförelse kappatal mellan tvätt med 500 g, O2-behandlad massa från bruket, maxtvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.	20
Figur 14. Jämförelse ljushet mellan tvätt med 500 g, O2-behandlad massa från bruket, maxtvätt.	20

1 Inledning

Syrgasdelignifiering började användas kommersiellt under 1970-talet. År 1867 upptäcktes fördelen med syre som delignifieringsmedium och man använde sig då av luft. Under 1915 utvecklades processteget och alkaliska förhållanden lades till. Metoden utvecklades ytterligare år 1970 då nyttan av magnesiumsalt som tillsats för att skydda cellulosan från nedbrytning upptäcktes och det är den metod som används än idag. [1]

Inom industrin används syrgasdelignifiering innan blekning av pappersmassa för att göra pappersmassatillverkning miljövänligare och mer ekonomisk. Behandling av pappersmassa med syrgas bryter ner lignin. Det gör att användning av syrgasdelignifiering minskar behovet av blekkemikalier för att uppnå samma resultat som vid blekning utan syrgasdelignifiering som förbehandlingssteg [2]. Det bidrar till att användningen av syrgasdelignifiering har en stor fördel ur miljösynpunkt och är även ekonomiskt fördelaktig.

Tvättsteget efter syrgasdelignifiering har en inverkan på halten av extraktivämnen, lignin samt ljusheten, vilka alla är av stor betydelse för det efterföljande bleksteget. Det är därför viktigt att tvätta ur det lignin och de extraktivämnen som finns i massan efter syrgasdelignifieringen för att inte överföra dem in i bleksteget. I industrin används två syrgasdelignifieringssteg efter varandra med tvätt mellan varje steg medan endast ett steg används i det här arbetet. [2]

På BIM Kemi¹ finns utrustning för att utföra syrgasdelignifiering och efterföljande tvättsteg i pilotskala. För företaget är det viktigt att ha en fungerande pilotanläggning, med en repeterbar metod, för att kunna utveckla och utvärdera deras produkter. Tidigare försök med utrustningen har utförts där olika kokparameterinställningar studerats för att hitta optimala kokinställningar. Vidare har man noterat att repeterbarheten inte är tillräcklig och att tvättsteget påverkar repeterbarheten.

Därför kommer inverkan av tvättsteget efter syrgasdelignifiering i pilotanläggningen att undersökas i den här studien, genom att analysera olika egenskaper i pappersmassan och pappret efter tvätt. Arbetet kommer även att undersöka repeterbarheten i pilotanläggningen.

¹ BIM Kemi AB är ett forsknings- och utvecklingsföretag som jobbar med produktutveckling och specialkemikalier inom pappers- och pappersmassaindustrin där ett stort fokus ligger på miljön.

1.1 Syfte

Syftet med arbetet är att undersöka vilken inverkan tvättsteget efter syrgasdelignifiering har på egenskaper i pappersmassa där ligninhalt (mätt med kappatalsanalys), ljushet och extraktivämneshalt kommer att analyseras efter specifika tvättsteg. Studien kommer även undersöka repeterbarheten hos metoden som används.

1.2 Frågeställning

Hur påverkas pappersmassa av olika parameterinställningar i tvättsteget efter syrgasdelignifiering?

- Hur påverkas extraktivämneshalten?
- Hur påverkas kappatalet?
- Hur påverkas ljusheten?

Hur ser repeterbarheten ut i pilotanläggningen för syrgasdelignifiering?

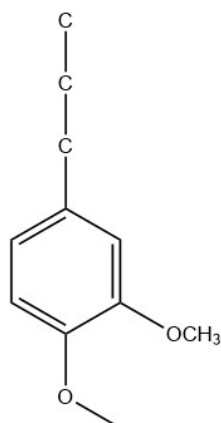
1.3 Avgränsningar

Rapporten kommer inte att behandla annat än sulfatmassa gjord på barrved. Experimenten genomförs endast i liten skala i en pilotanläggning och kommer endast att frambringa resultat som kan jämföras inom ramen för den här rapporten.

2 Bakgrund

Träd består främst av cellulosa, hemicellulosa, lignin och extraktivämnen, där det är cellulosa som utvinns för att tillverka papper. Lignin återfinns till en del i cellväggarna och främst i mittlamellerna mellan fibrerna och kan ses som trädets lim som håller ihop fibrerna. I pappersmassatillverkning är målet att lösa ur lignin ur cellerna utan att bryta ner cellulosan. [1]

Lignin är en komplex polymer med fenylpropangrupper som basenheter. Strukturen i en ligninmolekyl är oregelbunden och vikten är omöjlig att bestämma. Lignin i barrved innehåller till störst del basenheter av guaiacyl-lignin, illustrerad i Figur 1, som är länkade tillsammans genom eter- eller kol-kol-bindningar. [3]



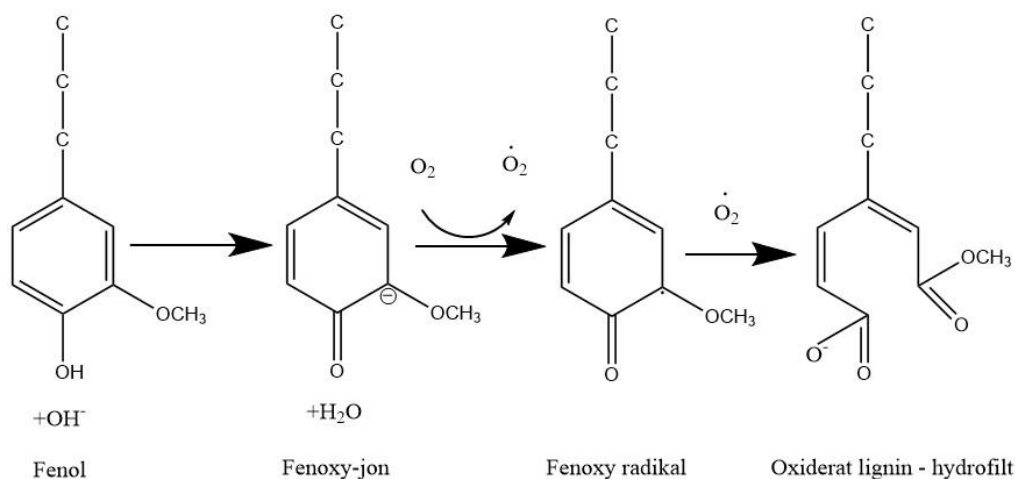
Figur 1. Strukturformel av guaiacyl-lignin

2.1 Syrgasdelignifiering

När flis kokas till massa bryts ligninmolekyler ner i mindre beståndsdelar och fibrerna frigörs. Syrgasdelignifiering används mellan kokning och blekning av pappersmassa och bidrar till att en kortare koksekvens kan användas. Vid slutet av koket blir selektiviteten av delignifieringen sämre. För att öka selektiviteten av delignifieringen och minska nedbrytningen av cellulosa används syrgasdelignifiering. Det gör att tiden massan delignifieras kan förlängas utan att utbytet påverkas i lika stor grad som vid längre koktid. [1]

Det är inte bara lignin som bryts ner under syrgasdelignifiering utan även andra organiska ämnen. Det betyder att kappatal, extraktivämneshalt och ljushet påverkas under processteget. Målet med syrgasdelignifiering är bland annat att få så hög ljushet och låga kappatal och extraktivämneshalter som möjligt. [3]

Under syrgasdelignifiering bryts lignin ner genom att det oxideras. Syrgas är inte ett starkt oxideringsmedel och därför utförs syrgasdelignifiering under alkaliska förhållanden och hög temperatur eftersom syrgasmolekylerna då kan reagera med fenoler för att bilda radikala superoxid-anjoner och fenoxy radikaler som i sin tur kombineras för att oxidera ligninet, reaktionen är illustrerad i Figur 2 [4]. Oxiderat lignin är hydrofilt och därmed vattenlösligt vilket gör det lätt att tvätta ur ligninet ur massan efter syrgasdelignifieringen. Dessutom bryts ligninmolekylen ner i mindre delar vilket även det bidrar till att det är lättare att tvätta ur. [1]



Figur 2. Reaktion av fenol under syrgasdelignifiering.

Radikala superoxid-anjoner kan även indirekt leda till nedbrytning av cellulosa. Nedbrytningen kan hämmas vid användning av magnesiumsalt [1]. Det är inte helt utrett varför magnesiumsalt kan hämma nedbrytningen av cellulosa. En teori är att magnesiumjonerna reagerar med järn- och manganjoner i massan och bildar föreningar som gör att de jonerna blockeras från ytterligare reaktioner. Utan magnesium kan järn- och manganjoner reagera med superoxid-anjoner där föreningen i sin tur kan reagera med cellulosan och reducera längden på cellulosakedjorna vilket i sin tur påverkar pappersmassans viskositet negativt. [2]

Syremolekylerna behöver transporteras från gasfas, via en vätska, in till fiberytorna i massan för att kunna reagera med ligninet. Syrgas har en låg löslighet i vatten som ökar med ökat tryck vilket innebär att för ett effektivt resultat eftersträvas ett högt tryck vid syrgasdelignifiering. [2]

Tvättsteget efter syrgasdelignifiering i industrin har en spädfaktor som ligger mellan 2–5. Spädfaktorn kalkyleras genom att ta den mängd tvättvätska som används subtraherat med mängden vätska som följer med produktströmmen ut. Summan divideras med mängden massa som används. Spädfaktorn är dimensionslöst men uttrycks oftast i kg/kg eller ton/ton. [5]

2.2 Extraktivämnena

Extraktivämnena är ett samlingsnamn på lågmolekylära och icke-strukturella ämnen som utgör en mindre del av beståndsdelarna hos trä [6], [7]. Några av ämnenas funktioner är att ge näring och skydda trädet [8].

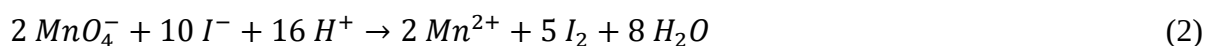
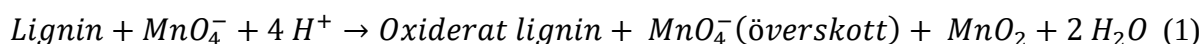
Det finns lipofila och hydrofila extraktivämnena, de hydrofila ämnena extraheras ur enklare under syrgasdelignifiering och tvätt medan de lipofila ämnena stannar kvar i massan. Vid analys kan de lipofila ämnena extraheras ur med hjälp av organiskt lösningsmedel. Till lipofila ämnen tillhör harts, fettsyror, terpen, steroler och vax. [6]

Förluster av extraktivämnena sker vid lagring av träflis, innan kokprocessen, men även under kokning, syrgasdelignifiering och vidare under blekning [3]. Eftersom det sker förluster under lagring betyder det att förluster av extraktivämnena även skulle kunna ske under lagring av torkad massa.

2.3 Kappatal

Lignin och dess komplexa struktur gör det svårt att mäta mängden lignin i ett prov. Istället används ofta kappatalsmätning som standardmetod för att få ett indirekt värde på ligninhalten. För analys av kappatal används kaliumpermanganat, svavelsyra, kaliumjodid och natriumtiosulfat. [2], [1]

Kaliumpermanganat används eftersom det reagerar med dubbelbindningar i ligninet men inte oxiderar eller löser upp kolhydrater. Svavelsyrans uppgift är att se till att reaktionen sker under sura förhållanden så att permanganatjoner kan reagera med ligninet, som bildar oxiderat lignin och manganoxid vilket visas i reaktion 1. Vid analys av kappatal sker reaktionen under en bestämd tid för att mängden reagerad lignin inte ska variera mellan försöken, vanligtvis används 10 minuter. Kaliumjodiden tillsätts för att reagera med överskottet av permanganatjonerna och blida elementär jod vilket visas i reaktion 2 nedan. Vid den reaktionen ändrar lösningen färg från lila/brun till gul/brun. Natriumtiosulfat används för att titrera lösningen tills den blir färglös. Natriumtiosulfaten reagerar med elementär jod och bildar tetrationsat och jodidjoner vilket reaktion 3 nedan visar. Eventuellt kan stärkelse användas för att kunna se färgomslaget tydligare. [9]



För beräkning av kappatal är det viktigt att veta mängden natriumtiosulfat som har reagerat med elementär jod och på så sätt ta reda på hur mycket permanganat som inte förbrukades i reaktionen med lignin. Det kan i sin tur räknas om till mängden förbrukad permanganat och därmed kappatalet. [9]

För sulfatmassa av barrved kan en uppskattad ligninhalt kalkyleras genom att kappatalet multipliceras med 0,14. Förhållandet mellan kappa och ligninhalt skiljer sig dock beroende på trädsort och delignifieringsmetod. [2]

2.4 Ljushet

Ljushet mäts för att se effekten av blekningen [2]. Det finns olika sätt att mäta ljushet på, men det mäts alltid vid våglängden 457 nm. Det som skiljer de olika metoderna åt är i vilken vinkel ljuset kommer från när mätningen utförs samt ytan på pappret som används [1]. Analyserna i den här studien är gjorda med metoden ISO-ljushet vilken är den europeiska standarden för mätning av ljushet. För metoden ISO-ljushet träffar ljuset pappret från alla olika vinklar och använder sig av både fluorescent ljus och ofiltrerat dagsljus. [1]

De mätvärden som fås från analysen ligger på skalan 0–100% där 100% är högst ljushet. Ju högre ljushet ett papper har, desto högre andel blått ljus har reflekterats från pappret. [10]

Ljusheten påverkas positivt av torkning, men negativt av pressning och olika färgade ämnen i massan [2]. De olika ämnena som påverkar är vanligtvis oxiderat lignin eller extraktivämnen med fenolgrupper. Extraktivämnen är vanligtvis färglösa ämnen men vid reaktion med metaller eller oxidation kan de påverka ljusheten negativt. [3]

3 Metod

Metoden som användes var en experimentell metod där oberoende variabler och behandling redan identifierats. Den oberoende variabeln som behandlades i experimentet var tvättsteget efter syrgasdelignifiering. Övriga oberoende variabler, som var låsta i fasta positioner, i experimentet var: tid i kokaren, tryck i autoklaven, temperatur i kokaren samt mängd kemikalier.

Trippelprov gjordes på alla olika fall och varje prov analyserades sedan tre gånger med avseende på kappatal, ljushet och extraktivämneshalt.

3.1 Urval

Urvalet bestämdes genom att försöka efterlikna ett tvättsteg från industrin så nära som möjligt för att sedan tvätta med både ökad och minskad mängd vatten vilket användes för att kunna jämföra skillnaderna, och studera repeterbarheten, i de olika fallen.

Ett minimifall där ingen tvätt användes utfördes för att ytterligare kunna jämföra tvättstegen. När alla prov var gjorda bestämdes att tillföra ett fall där massan tvättades maximalt. Ett fall gjordes också där ingen syrgas användes för att undersöka den enskilda effekten av själva syrgasen. För att identifiera kokets inverkan utfördes ett fall utan kok men med tvätt.

Tidigare försök har gjorts på BIM Kemi i den tillgängliga pilotanläggningen, där de oberoende variablerna som är låsta i den här studien: mängd kemikalier, 90 minuters retentionstid i kokaren med ett tryck på 0,8 bar och temperatur på 95°C, togs fram. De försöken ligger till grund för det experiment som utförts i det här arbetet.

3.2 Genomförandet

För att ta höjd för att koken och analyserna kunde bli bättre utförda ju längre experimentet fortlöpte, delades koken upp i tre serier där prov 1 av varje fall utfördes innan prov 2 av varje fall påbörjades och så vidare.

Det eftersträvades att hålla torktiden till varje prov så jämn som möjligt för att eliminera den faktorn.

Under arbetets gång gav Soxtec, som var planerad analys för extraktivämneshalt, otillräckliga resultat vilket gjorde att analysmetod byttes till gaskromatografi med flamjoniseringsdetektor (GC-FID), se bilaga 2 för resultat av Soxtec-analys.

3.3 Analys

Analysen bygger på den rådata som framkommit under det experiment som genomförts. Resultatet är en sammanställning av analysen och har gjorts genom lägesmått och spridningsmått där medelvärde har använts.

Förväntade resultat av de olika parameterinställningarna på tvätt var att tvättsteget med 500 g tvätt skulle vara optimalt eftersom det är anpassat efter spädningsfaktorn som används inom industrin. Förväntningarna var även att tvätt med ökad mängd vatten skulle ha lägre extraktivämneshalt och kappatal samt högre ljushet än tvätt med minskad mängd vatten.

4 Utförande

Experimenten utfördes på plats i BIM Kemi:s lokaler i Stenkullen.

4.1 Syrgasdelignifiering av massa

Den massan som användes i de här experimenten var massa som kokats på bruket, frysts ner och tagits fram och torkats innan den användes. Vid utförandet av syrgasdelignifieringen användes en tryckkokare med en tillhörande autoklav i pilotskala som gick att trycksätta med syrgas, se Figur 3.

Tryckkokaren fylldes med vatten och värmdes till 95°C. När tryckkokaren hade nått rätt temperatur förbereddes den torkade massan med kemikalierna, mängderna visas i Tabell 1. Den torkade massan och vätskan blandades i en Kitchenaid under 30 sekunder.

Tabell 1. Vikt för massan och kemikalierna för syrgasdelignifiering. Värdena är framtagna på BIM i tidigare studier.

Torkad massa [g]	Destillerat H ₂ O [g]	NaOH (45%) [g]	MgSO ₄ (1%) [g]
50,4	364,45	3,14	2,02

Massan överfördes till autoklaven som trycksattes till 0,8 bar med syrgas. Autoklaven placerades i tryckkokaren och rotation initierades. Rotation och värme stängdes av efter 90 minuter. Autoklaven plockades ur tryckkokaren och trycket i autoklaven kontrollerades.

Massan tvättades genom att blanda med bestämd mängd 90°C tvättvatten med en impeller i fem minuter. Massan överfördes sedan till en sil för att pressa ut en bestämd mängd vätska med hjälp av en press, se figur 3.

Massan samlades upp för vidare analys. Två tredjedelar torkades i 22 timmar i 40°C för att därefter analyseras. Resterande del frystes in för att vid behov kunna användas vid senare tillfälle.



Figur 3. Autoklav, tryckkokare, sil med press

4.1.1 Parameterinställningar

Tabell 2 visar parameterinställningarna för de olika fallen. För alla fall pressades det ut lika mycket som hade tillsatts i tvätten förutom för fallet utan tvätt. Efter första försöket valdes att 100 g vätska skulle pressas ut eftersom massan då kändes ungefär lika torr som i föregående fall.

Tabell 2. Parameterinställningar.

*¹ Koket blandades med 1000 g nittiogradigt vatten för att sedan sköljas ut i överflöd genom att spola med vattenslang.

*² Ingen exakt mängd bestämdes för utpressningen, pressades efter liknande torrhalt som tidigare försök.

Fall	Kokat	Syrgas	Tvätt (g)	Press (g)
Utan tvätt	Ja	Ja	0	100
250 g tvätt	Ja	Ja	250	250
500 g tvätt	Ja	Ja	500	500
750 g tvätt	Ja	Ja	750	750
Maxtvätt	Ja	Ja	1000+överflöd* ¹	Till torr* ²
Utan O ₂	Ja	Nej	500	500
Utan kok	Nej	Nej	500	500

4.2 Analys av extraktivämneshalt

För analys av extraktivämneshalt användes två olika metoder. Den första metoden som användes var med instrumentet Foss Soxtec 2050, till vänster i figur 4, där extraktivämnena extraherades i instrumentet och mättes genom att väga extraktivämnena. Den andra metoden som användes var mikrovågsextraktion ihop med analys av fettsyrametylesterar (FAME) i GC-FID, bild på GC-FID till höger i figur 4. Anledningen till byte av metod läses i 3.2 Genomförandet.



Figur 4. Soxtec till vänster, GC till höger.

4.2.1 Extraktion i Soxtec

Extraktion med Soxtec användes för att mäta extraktivämneshalt genom att låta massan kokas i ett lösningsmedel för att lösa ut ämnena. För analysen användes både glaskoppar med aceton och aluminiumkoppar med cyklohexan-aceton, förhållandet 9:1, som lösningsmedel. Lösningsmedlen kan ersätta varandra beroende på vilka ämnen som ska extraheras.

Kopparna tvättades noggrant och torkades sedan i 100°C för att därefter svalna i en exsickator. Kopparna vägdes upp för att sedan kunna jämföra kopparnas vikt före och efter extraktion och därmed få ut massan av extraktivämnena.

För varje prov vägdes cirka 4 g massa upp i en pappershylsa och packades kompakt. En magnetisk hylsring sattes på hylsan för att kunna placera den i Soxtec:en. Kopparna fylldes med 70 ml lösningsmedel och placerades under hylsorna och programmet startades.

Lösningsmedlet indunstade i Soxtec:en och när programmet var klar togs kopparna ut och vägdes. Därefter kunde mängden löslig substans beräknad enligt ekvation 1:

$$\% \text{ löslig substans} = \frac{W_3 - W_2}{W_1} \cdot 100 \quad (1)$$

W1= provets vikt (g)

W2= vikt av kopp (g)

W3=kopp + extrakt (g)

4.2.1.1 Surgörning av massa

Surgörning av massan genomfördes på grund av att analysen med Soxtec inte gav tillförlitliga resultat för extraktivämneshalt, då de var för låga. Genom att surgöra massan kunde en större del extraktivämnena extraheras ut eftersom det ofta finns en högre mängd acetonlösligt innehåll i massa som har ett pH runt 3 jämfört med mer alkaliska massor.

Torkad massa vägdes upp till 5 g och blandades med 100 g ättiksyra (2,95%) i 1 minut på halv effekt i en mixer. Därefter fick blandningen stå i 10 minuter. Blandningen fördes sedan över till en büschnertratt för att separera vätskan från massan. Filtratet recirkulerades genom provet fyra gånger. Därefter mättes pH på filtratet, vid pH över 3,5 tillsattes mer ättiksyra och provet filtrerades igen. När pH var under 3,5 lades massan i en aluminiumform och torkades i 40°C under ett dygn för att därefter extrahera extraktivämnena med Soxtec på samma sätt som tidigare beskrivits.

4.2.2 Analysering i GC-FID efter mikrovågsextraktion

För att förarbeta provet inför GC-analys utfördes en mikrovågsextraktion. En weflonknapp och en magnetloppa lades i ett kärl för mikrovågsextraktion. Kärlet nollades på vågen för att sedan väga in 1 g prov. Samma sak utfördes för varje enskilt prov där ett kärl sparades för en blank utan någon massa. Till varje kärl tillsattes 25 ml torr aceton (aceton med tillsatt natriumsulfat, Na₂SO₄) och 100 µl av varje internstandard: sterol som består av 5α-cholestan-3β-ol och C17 som består av heptadecanoic acid. Ett lock till varje kärl lades på och varje kärl placerades sedan i ett skyddshölje med hållare som förslöts. Hållarna placerades i mikrovågsugnen. I ett av kärnen fördes en sensor in för övervakning av innertemperaturen. Ett program med en temperatur i kärnen på 120°C användes. Värmningen skedde under 35 minuter för att sedan svalna.

Efter mikrovågsextraktionen överfördes extraktet från kärnen till rengjorda 30 ml vialer, en för varje prov. Vialerna fylldes sedan upp med torr aceton så att alla hade samma mängd vätska i sig, för att få balans i indunstningsinstrumentet (MiVac) där vialerna sedan placerades för att dunsta in all vätska.

När proverna var torra togs de ut och 2 ml torr aceton tillsattes i varje vial för att lösa provet igen. Till 2 ml vialer överfördes 500 µl prov och 50 µl metyleringsreagens, TMSH (0,2 M) för att ta fram metylesterderivat. Vialerna placerades i GC:n för analys av FAME med GC inställningarna som presenteras nedan i Tabell 3.

Tabell 3. GC inställningar

Kolonn:	HT5, silica kolonn, icke-polär 15 m, 0,25 mm, 0,1 µm
Injektor temperatur:	220 °C
Temperaturprogram:	150 °C RT 1 min 15 °C/min till 300 °C 300 °C RT 3 min
Bärgas:	Helium (He)
Detektor:	FID 370 °C

Metoden gav resultat av vikten på separata extraktivämen i provet. För beräkning av fettsyror och harts användes IS C17 och för beräkning av steroler användes IS Sterol. Först räknades vikten per ämne ut genom att använda arean under toppen på det ämnet, se ekvation 2. Vikten justerades sedan mot blankprovernans resultat som beräknades genom att använda medelvärde på provmassan för de övriga prov som hade körts.

$$\text{Vikt per ämne} = \frac{\text{Respons av ämne} \cdot \frac{(\text{konc IS-vol IS})}{\text{Respons av IS}}}{\text{Massa prov}} [\text{mg/g prov}] \quad (2)$$

4.3 Analys av kappatal

Kappatalsanalys användes för att indirekt få ett värde av ligninhalten i massan. Tre gram torkad massa vägdes upp och överfördes till en mixer för att blandas med 500 ml destillerat vatten i 20 sekunder. Vätskan och massan i mixern överfördes till en bägare tillsammans med en magnetloppa. Mixern sköljdes ut med 280 ml destillerat vatten som fördes över till bägaren, för att få med all massa. Bägaren placerades sedan på en magnetomrörare.

100 ml kaliumpermanganatlösning (0,1 N) och 100 ml svavelsyra (2 M) mättes upp i en bägare. Blandningen hölls i massa- och vattenblandningen samtidigt som ett stoppur startades. Bägaren som användes för kaliumpermanganaten och svavelsyran sköljdes ur med 20 ml destillerat vatten och överfördes till blandningen för att få med all lösning. Temperaturen mättes i början, mitten och slutet av reaktionen. Efter exakt 10 minuter tillsattes 20 ml kaliumjodidlösning (1 M) för att reagera med överskottet av permanganationer.

Titring med natriumtiosulfatlösning (0,2 N) utfördes tills blandningen var färglös. För att enklare se skillnaden användes stärkelse för att få en grå/svart färg istället för gulaktig. Beräkning av kappatal utfördes med hjälp av nedan angivna ekvationer 3, 4 och 5 [9]:

$$Kappatal = \frac{d \cdot a}{m} \cdot (1 + 0,013 \cdot (25 - temp)) \quad (3)$$

$$a = \frac{(b-c) \cdot n}{0,1} \quad (4)$$

$$d = 10^{0,00093(a-50)} \quad (5)$$

a= volym för förbrukad permanganatlösning (0,1 N)

b= volym tiosulfatlösning förbrukad vid blindprovtitrering

c= volym tiosulfatlösning förbrukad vid titrering av prov

n= tiosulfatlösningens koncentration, mol/liter

d= faktor för korrektion till 50-procentig permanganatförbrukning, beroende på värdet av a

m= invägd massa (g)

4.4 Analys av ljushet

Instrumentet (Technidyne color touch 2 model ISO), som visas i Figur 5, användes för att mäta ljusheten på tre olika punkter på ett pappersark för att därefter ge ett resultat med medelvärde och standardavvikelse.



Figur 5. Technidyne color touch 2 model ISO

4.4.1 Tillverkning av pappersark

Vid analys av ljushet användes pappersark som tillverkades genom att en liter destillerat vatten och 10 g torkad pappersmassa blandades 1 minut i en mixer. Blandningen delades upp i tre delar á 300 ml för att därefter, en och en, överföras till en büschnertratt för att filtreras. Filterkakan (pappersarket) pressades därefter i en press under 2 minuter. Arken torkades sedan i 60 minuter för att senare ljushetsanalyseras i Technidyne:en.

5 Resultat och diskussion

Presenterade siffror i kapitlet kan inte jämföras med siffror inom industrin.

Syrgasdelignifieringen inom det här projektet sker i mindre skala och resultaten används för att se om metoden är repeterbar och för att jämföra de olika fallen mot varandra.

Tabell 4 nedan visar medelvärden av de olika analyserna. Där kan man läsa av att kappatalet sjunker med ökad tvätt vilket även trenden för extraktivämnena visar. Värdena för ljushet ökar med ökad tvätt.

Alla värden för extraktivämneshalt är angivna för fettsyrorerna C18:2-1. Värdena för de fettsyrorerna valdes eftersom de gav lägst standardavvikelse, se bilaga 4. För jämförelse finns värdena för den totala extraktivämneshalten i Bilaga 3.

Tabell 4. Medelvärden av varje fall för varje analys.

Fall	Fettsyrerhalt C18:2-1 [mg/g prov]	Kappatal	Ljushet [%]
Startmaterial	0,5124	32,1	19,91
Utan tvätt	0,3442	29,2	23,52
250 g tvätt	0,2655	25,2	23,45
500 g tvätt	0,1892	23,6	24,19
750 g tvätt	0,1464	22,3	24,16
Maxtvätt	0,0298	18,8	25,60
Utan kok	0,2761	28,7	21,08
Utan O ₂	0,2235	26,3	22,08

I kapitel 5.1 och 5.2 räknas jämförelser ut mellan startmaterialet och fallet utan kok, för att tydliggöra tvättstegets inverkan. I de jämförelserna har ekvation 6 använts.

$$\frac{|Start\ material - Utan\ kok|}{Start\ material} \times 100 [\%] \quad (6)$$

Jämförelser görs även med olika fall, i kapitel 5.1 och 5.2, mot fallet kok och tvätt med 500 g vatten. I de jämförelserna har ekvation 7 använts.

$$\frac{|Fall\ som\ jämförs - Tvätt\ 500\ g|}{Fall\ som\ jämförs} \times 100 [\%] \quad (7)$$

I kapitel 5.3 jämförs värden för ljushet som blir högre vid ökad tvätt och motsvarande ekvationer, som ovan, används, men jämförs istället med fallet utan kok i ekvation 8 och med fallet tvätt 500 g i ekvation 9.

$$\frac{|Start\ material - Utan\ kok|}{Utan\ kok} \times 100 [\%] \quad (8)$$

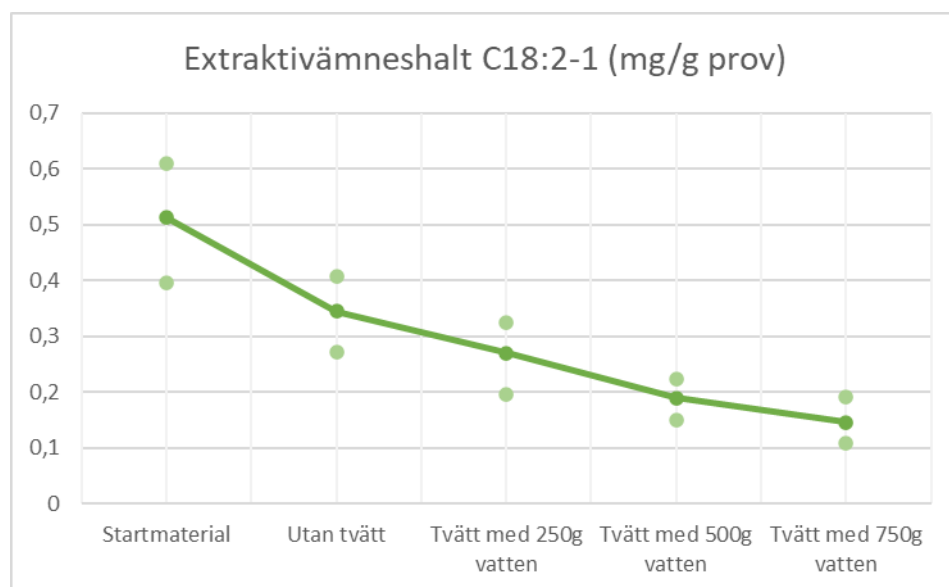
$$\frac{|Fall\ som\ jämförs - Tvätt\ 500\ g|}{Tvätt\ 500\ g} \times 100 [\%] \quad (9)$$

5.1 Extraktivämnen

Extraktivämneshalterna sjunker med ökad tvätt vilket illustreras i Figur 6 och motsvarar det resultat som förväntades. Värdena mellan de olika fallen överlappar varandra vilket indikerar att resultatet inte är helt tillförlitligt. Det påståendet kan även styrkas med att värdena ligger under 1 mg/g prov, vilket innebär att det kunnat extraheras mindre än 0,1% extraktivämnen ur massan. Standardavvikelserna för fallen ligger alla runt 10–20%, se bilaga 4 för alla värden. Trots höga standardavvikelser syns en nedåtgående trend i extraktivämnen med ökad tvätt.

Tvättstegets inverkan på extraktivämneshalten efter syrgasdelignifiering kan analyseras genom att jämföra kok med 500 g tvätt och fallet kok utan tvätt. Skillnaden mellan de olika fallen visar att fallet med tvätt har en extraktivämneshalt som är 45% lägre än extraktivämneshalten på fallet utan tvätt, vilket beräknats med ekvation 7.

Inverkan av tvättsteget kan ytterligare beskrivas genom att jämföra medelvärdena mellan startmaterialet och fallet utan kok. Skillnaden mellan de fallen beräknas med ekvation 6 där fallet utan kok är 46% lägre än startmaterialet. Skillnaden tyder på att en stor andel extraktivämnen tvättas ur massan utan att massan har kokats eller behandlats med syrgas.

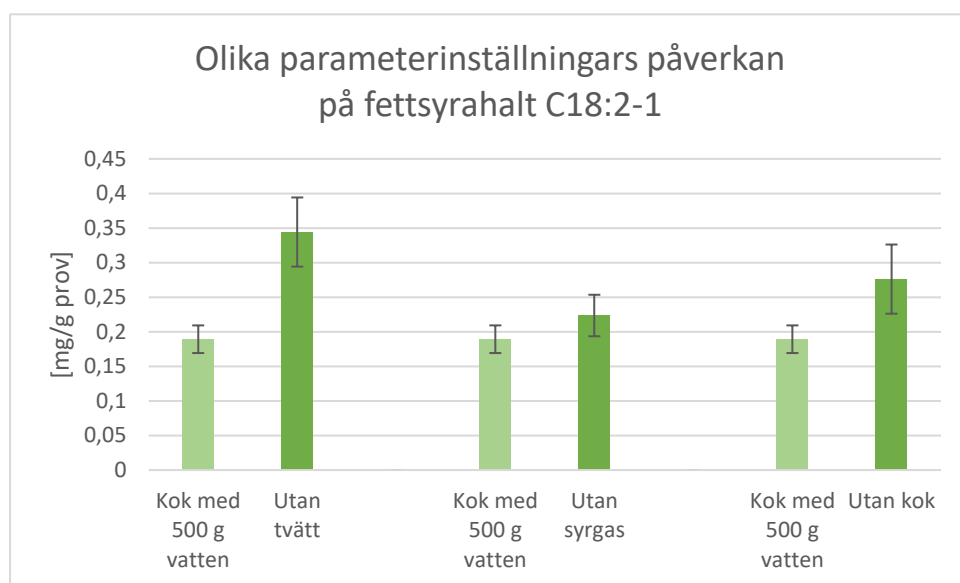


Figur 6. Tvättstegets inverkan på extraktivämneshalt av C18:2-1: medelvärde, maximivärde, minimivärde.

Vid jämförelse mellan fallet kok med 500 g tvätt och olika parameterinställningar, som visas i Figur 7, kan man se att tvätten har större inverkan på extraktivämnen i massan än koket och syrgasen.

För att verifiera att syrgasdelignifiering har en inverkan på extraktivämneshalten i massa jämförs medelvärdena för fallet utan syrgas och 500 g tvätt med fallet med syrgas och 500 g tvätt. Resultatet för syrgasens inverkan på extraktivämneshalterna, vilket illustreras i Figur 7, visar att extraktivämneshalten är lägre i det fall där syrgas använts. Med ekvation 7 beräknas att i fallet där syrgas har använts är extraktivämneshalten 15% lägre än i fallet där man inte använder syrgas. Det är en mindre skillnad än övriga parameterinställningar vilket tyder på att syrgasdelignifieringen har minst inverkan på extraktivämneshalten i analyserna som gjorts.

Kokets inverkan på extraktivämneshalterna jämfördes också. Skillnaden mellan att koka massan eller inte räknades ut med ekvation 7 och visar att extraktivämneshalterna är 31% lägre i fallet där massan har kokats.



Figur 7. Skillnader i extraktivämneshalt av C18:2-1 mellan olika parameterinställningar jämfört med kok med 500 g tvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.

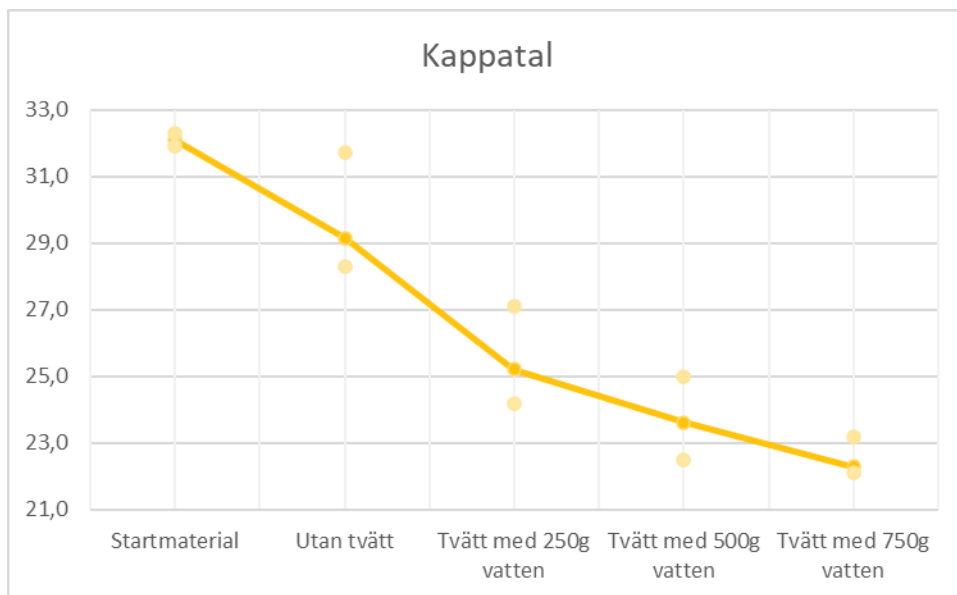
Om man jämför medelvärdena serie för serie i bilaga 4, utmärker sig det första koket där syrgas och 500 g tvätt användes, det är lägre än de övriga serierna. Massan från det koket hade legat framme under en längre tid än alla andra massaprover, vilket kan vara en bidragande faktor och styrker i så fall teorin om förluster av extraktivämnen vid lagring även efter kokning.

5.2 Kappatal

I Figur 8 visas medel-, maximi- och minimivärdena av kappatal för fallen med olika tvättinställningar. Figuren visar att kappatalen, och därav ligninhalten, minskar med ökande tvättmängd vilket var förväntat. Standardavvikelseerna för kappatal vid analys av de olika tvättmängderna ligger mellan 1–4%, se bilaga 5 för alla värden. Det finns värden, bland varje enskild analys, som överlappar varandra för de olika fallen. Men eftersom genomsnittet av fallen tydligt skiljer sig åt så är siffrorna trovärdiga.

Vid jämförelse mellan fallet som inte har tvättats och fallet som har tvättats med 500 g vatten, hade massan som tvättats 19% lägre kappatal än det som inte tvättades, uträknat enligt ekvation 7. Det tyder på att tvättsteget har en stor inverkan på kappatalet.

För att ytterligare visa tvättstegets inverkan på kappatalet har en jämförelse mellan startmaterialet och fallet utan kok utförts. Den procentuella skillnaden från startmaterialet och det fallet utan kok räknades ut enligt ekvation 6, där fallet utan kok var 11% lägre. Skillnaden visar att det finns löst lignin i startmassan. För att få ett tydligare svar på hur mycket löst lignin startmassan innehöll hade den kunnat tvättas utan att blanda i kemikalierna för att se hur stor skillnad det hade blivit i kappatal bara genom att tvätta.

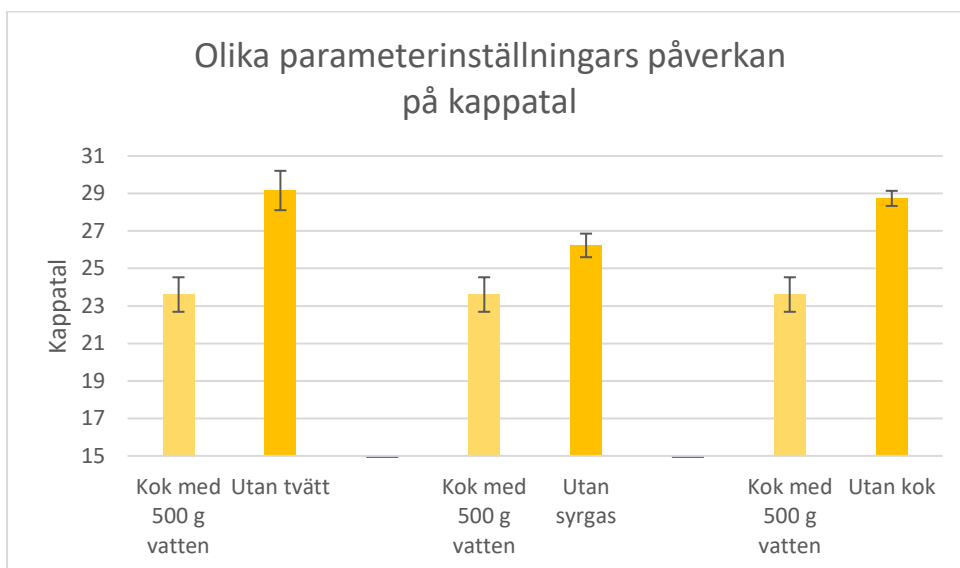


Figur 8. Tvättstegets inverkan på kappatal: medelvärde, maximivärde, minimivärde.

För att verifiera om syrgasen hade någon inverkan på kappatalet, jämfördes tvätt med 500 g vatten, med och utan syrgas tillsatt innan koket. Där syns en procentuell skillnad mellan kappatalen på 10%, där kappatalet i fallet med syrgas var lägre, uträknat enligt ekvation 7. Det resultatet tolkas som att syrgasen gör skillnad för kappatalet och att syrgasdelignifieringen fungerade.

Kokets inverkan visas genom att jämföra fallen: kok med 500 g tvätt och utan kok med 500g tvätt. Skillnaden mellan de fallen räknades ut enligt ekvation 7, där kok med 500 g tvätt var 18% lägre än fallet utan kok, vilket visar att koket har inverkan på kappatalet.

De procentuella skillnaderna som har presenterats ovan illustreras i Figur 9, vilken visar jämförelser mellan olika parameterinställningar och fallet med 500 g tvätt.



Figur 9. Skillnader i kappatal mellan olika parameterinställningar jämfört med kok med 500 g tvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.

Analysen av kappatal utfördes manuellt där felkällor i uppmätning och titrering kan ha skett. Eftersom massan inte är homogen kan man få i delar med hög eller låg ligninhalt och därför kan resultaten skilja sig åt.

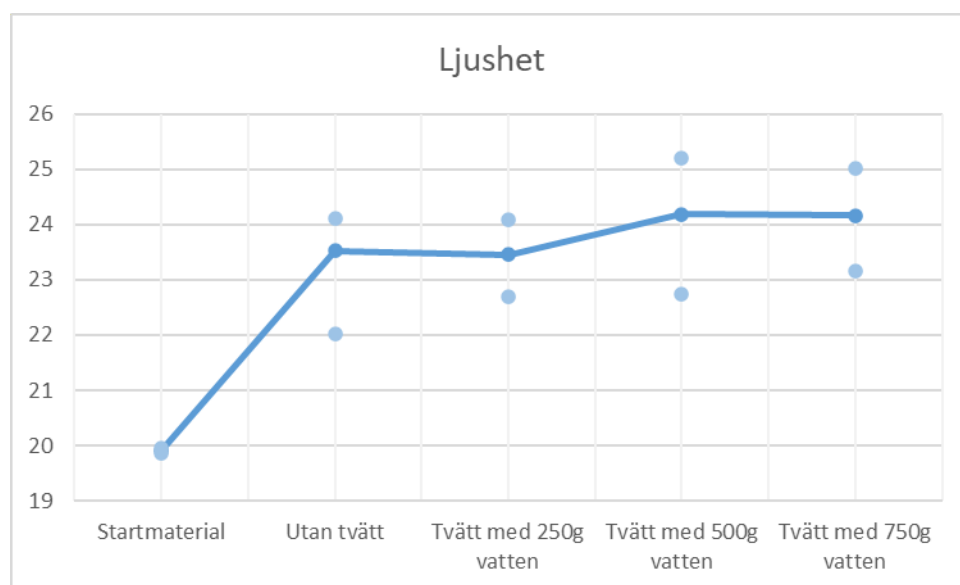
5.3 Ljushet

I Figur 10 presenteras medel-, maximum-, och minimumvärden för ljushet av startmaterialet, samt av de fall som tvättades med olika mängd vatten. Vid jämförelse av de fallen är det tydligt att tvätt med 250 g vatten inte gör någon skillnad när det kommer till ljushet. Däremot ökar ljusheten vid tvätt med 500 g och 750 g vatten.

Skillnaden mellan att tvätta med 500 g vatten och att inte tvätta alls är uträknad med ekvation 9. Den visar på att inte tvätta massan alls har 3% lägre ljushet än om man tvättar massan med 500 g vatten.

Anledningen till att tvättsteget inte har stor inverkan på ljusheten i de här analyserna beror på att under tillverkning av pappersark blandas massan ut med 1 liter vatten som därefter filtrerades bort. Under processen syntes att filtratet var färgat vilket betyder att olika lösta ämnen som till exempel lignin och extraktivämnen, som påverkar ljusheten, tvättades ur massan. Tvättsteget har en större roll än vad som syns här på grund av att metoden som använts för att mäta ljusheten inkluderar ett steg som liknar tvätt.

Om man jämför startmaterialet med fallet utan kok, alltså bara tvätt, är fallet utan kok 6% ljusare än startmaterialet, vilket räknas ut med ekvation 8. Det tyder på att tvätten ger en skillnad i ljushet.

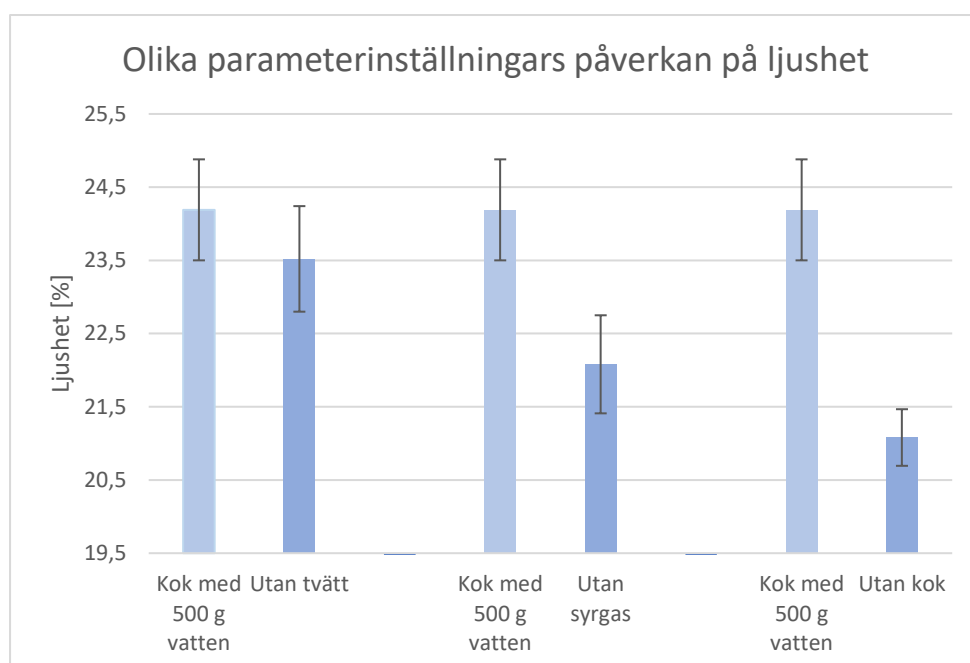


Figur 10. Tvättstegets inverkan på ljushet: medelvärde, maximumvärde, minimumvärde.

För att visa inverkan av syrgasdelignifieringen på ljusheten jämförs fallet utan syrgas och fallet med syrgas, där de båda fallen har tvättats med 500 g vatten. Skillnaden i ljushet mellan de båda fallen är uträknad med ekvation 9 och är 9%, där fallet utan syrgas hade en lägre ljushet. Det resultatet tyder på att syrgasdelignifieringen har en inverkan på ljusheten.

Där det blir störst skillnad i ljushet, är jämförelsen mellan massan som kokats och inte kokats, där massan som inte kokats 13% lägre ljushet än den massan som kokades vilket räknades ut med ekvation 9. I fallet utan kok läggs massan i en alkalisk miljö men tvättas sedan ur direkt. Det är därför rimligt att skillnaden blir stor om koket har en inverkan på ljusheten, vilket resultatet tyder på att det har.

Sammanfattningsvis är det koket och inte tvättsteget som har störst betydelse för ljushet när metoden i den här studien används eftersom metoden för tillverkning av pappersark inkluderar ett steg som kan efterlikna ett tvättsteg. Det innebär att fler ämnen i massan som påverkar ljushet tvättas ur, vilket påverkar resultatet av ljushetsanalyserna. Resultatet visas i Figur 11 där olika parameterinställningar har jämförts med kok med 500 g tvätt.



Figur 11. Skillnader i ljushet mellan olika parameterinställningar jämfört med kok med 500 g tvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.

5.4 Repeterbarhet

Vid bedömning av repeterbarhet jämfördes standardavvikelse för de olika fallen för att se vilket resultat som var lägst, se tabell 5. För att kunna bedöma om repeterbarheten är tillräcklig behöver man veta hur stor noggrannhet som krävs i de försök man vill utföra i pilotkokaren och om den noggrannheten då är större än standardavvikelsen.

Tabell 5. Relativ standardavvikelse för de olika analyserna för olika tvättfall.

Tvättfall	Fettsyrerhalt C18:2-1 R-STD [%]	Kappatal R- STD [%]	Ljushet R-STD [%]
250 g tvätt	16,29	4,2	2,18
500 g tvätt	11,46	3,9	2,85
750 g tvätt	19,01	2,8	2,44

Den tvättsekvens med lägst relativ standardavvikelse i avseende på extraktivämnesshalt är fallet med 500 g tvätt. Som beskrivits i kapitel 5.1 är överlappet mellan analysvärdena högre än önskvärt. Det ihop med att de relativa standardavvikelserna är relativt höga kan tolkas som att värdena inte är helt tillförlitliga.

Den relativa standardavvikelsen för kappatal visar att det är lättare att få en repeterbarhet vid tvätt med ökad mängd vatten. Alla fall med tvätt har dock en relativ standardavvikelse mellan ungefär 1–4 % vilket tyder på att det är lätt att få ett tillförlitligt resultat när man använder pilotanläggningen, om man vill analysera inverkan på kappatalet i massan.

Det är enkelt att få en repeterbarhet i kokning (se bilaga 6) och tvättning när man analyserar ljushet. Den tvättsekvens som hade bäst repeterbarhet i avseende på ljushet var maximaltvätt, vilken ligger på en relativ standardavvikelse på 0,95%. Efter maximaltvätten är det tvätt med 250 g vatten som har bäst repeterbarhet, men alla tvättsekvenser ligger runt 2–3% i relativ standardavvikelse.

Sammanfattningsvis har det fall som tvättades med 500 g vatten bäst repeterbarhet i avseende på extraktivämnesshalter. Det fallet har även standardavvikelser för analyserna av ljushet och kappatal som inte ligger så högt över den lägsta standardavvikelsen och bedömningen är därför att det fallet har bäst repeterbarhet.

5.4.1 Felkällor kopplade till repeterbarhet

Under tvättning och utpressning av vätska ur silen är det viktigt att pressa ut lika mycket vätska som massan tvättas med för att få ett så jämt resultat som möjligt. I de första tvättarna och utpressningen av vätska som gjordes, var det obekant hur mycket de sista dropparna invercade på mängden utpressad vätska. Under de första tvättarna mättes alltså inte dropparna på slutet av pressningen. Åtminstone 50 g, om inte mer, droppade ut på slutet och mer vätska pressades antagligen ut i de första tvättarna än i de senare. Då vätskan innehåller lignin och extraktivämnen, har den en stor betydelse när massan senare analyseras. Det är då förväntat att ha en större repeterbarhet när man tvättar ut så mycket som möjligt av ligninet än när man tvättar ut och pressar ut en specifik mängd.

Dock finns det problematik med att använda mer tvättvatten i pilotanläggningen. Eftersom massan blir väldigt ren så syns inte skillnader i resultat på andra parameterinställningar som används och därför finns det ingen vinning i att använda maximal tvätt i pilotanläggningen.

En felkälla till skillnader mellan analyser av samma kok kan vara att när massan torkades hamnade mycket av ligninet och extraktivämnena ojämnt i massan.

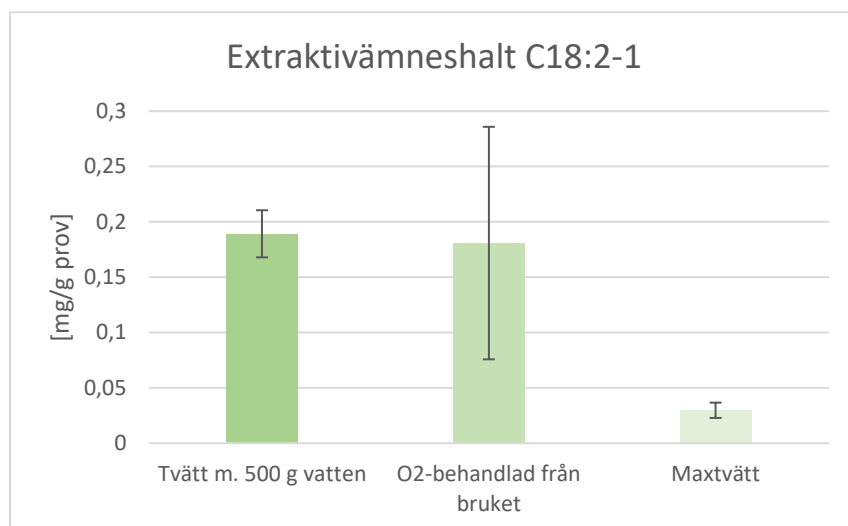
Förvaringen av den kokade torkade massan hade kunnat hanteras på ett bättre sätt. Den förvarades i ett skåp, men kunde ha förvarats kallt för att bättre bevara massan i sitt ursprungliga skick.

5.5 Jämförelse pilotanläggning mot pappersbruk

Under arbetets gång har det varit möjligt att analysera massa efter syrgasdelignifieringen från ett pappersbruk. Analyser av extraktivämnesshalt, kappatal och ljushet har utförts för att kunna jämföra med fall utförda i pilotanläggningen. Resultaten visar att det är svårt att komma upp i industrins effektivitet av syrgasdelignifiering i pilotanläggningen som används.

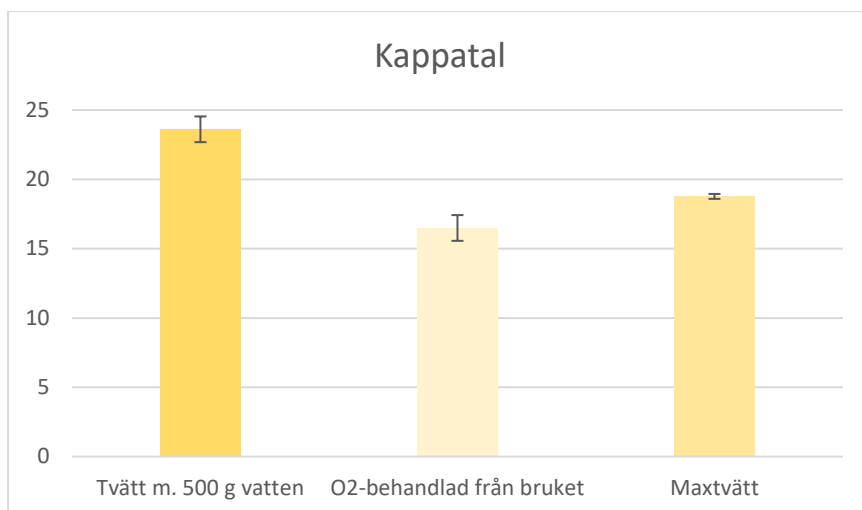
Skillnaden mellan kok i pilotanläggningen och pappersbruket är att bruket använde sig av två separata syrgasdelignifieringssteg med tillhörande tvättsteg vilket medför att mer lignin och extraktivämnen tvättats ur. En annan skillnad mellan kok i pilotanläggningen och pappersbruket är att massan som användes i pilotkokaren torkades innan den användes för att få ett så jämt resultat som möjligt när massan vägdes upp och när spädfaktorn räknades ut. Torkning bidrar till att masstransporten påverkas negativt och syrgassteget inte kommer upp i samma effekt som om massan inte hade torkats. Inom industrin utförs syrgassteget i anslutning till kokningen och massan torkas inte mellan de båda stegen.

Spädfaktorn för fallet kok och tvätt med 500 g vatten och O₂-behandlad massa från pappersbruket ligger på liknande värden. Därför är det intressant att jämföra resultaten från de olika massorna mot varandra. Figur 12 nedan visar att den O₂-behandlade massan från bruket har lägre extraktivämneshalt än den O₂-behandlade massan från fallet som har tvättats med 500 g vatten. Dock är standardavvikelsen hög i analysen av den O₂-behandlade massan från bruket, vilket medför en stor osäkerhet i resultatet. Det fallet med maximal tvätt är det som har lägst extraktivämneshalt. Resultatet kan bero på att den O₂-behandlade massan från bruket inte har tvättats maximalt så som det fallet med maximal tvätt har gjort. Värdena här visar också tydligt att vid maximal tvätt blir massan väldigt ren och därmed kan man inte se skillnad på andra parameterinställningar.



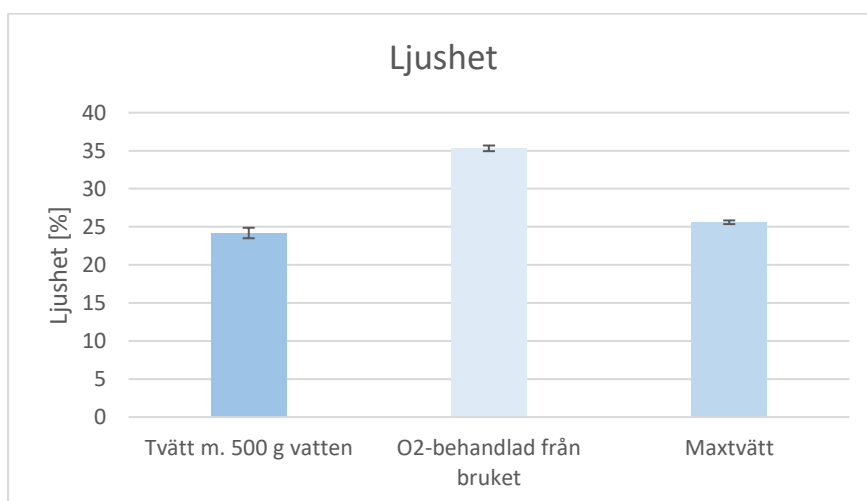
Figur 12. Jämförelse extraktivämneshalt av C18:2-1 mellan tvätt med 500 g, O₂-behandlad massa från bruket, maxtvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.

Vid jämförelse av resultaten mellan fallet från pilotanläggningen och massan från bruket i avseende på kappatal så är det den O₂-behandlade massan från bruket som har lägst kappatal vilket syns i Figur 13. Det beror troligtvis på att bruket har en effektivare metod, där de bland annat använder sig av två syrgasdelignifieringssteg efter varandra. Även i det fall där massan tvättas maximalt är kappatalet högre än massan från bruket, vilket också tyder på att syrgasdelignifieringen inte är lika effektiv i pilotanläggningen som inom industrin.



Figur 13. Jämförelse kappatal mellan tvätt med 500 g, O2-behandlad massa från bruket, maxtvätt. Felstaplarna representerar spridningsmått.

I jämförelsen mellan fallen i avseende på ljushet visar Figur 14 än en gång att syrgasdeligniferingen inom industrin är mer effektiv än i pilotanläggningen då den massan har en högre ljushet. Som nämnts tidigare har tvätten en mindre påverkan på ljusheten än vad koket och syrgasdeligniferingen har.



Figur 14. Jämförelse ljushet mellan tvätt med 500 g, O2-behandlad massa från bruket, maxtvätt.

6 Slutsats och rekommendationer

Sammantaget visar resultatet att tvätt med mer vatten ger lägre extraktivämneshalter och kappatal samt högre ljushet, men att för mycket tvätt i pilotanläggningen inte är att rekommendera vid undersökningar då det blir svårare att se en skillnad mellan fall om massan är ”för ren”. Resultaten visar att repeterbarheten är god vid hög noggrannhet vid utförande av tvättsteget. Den analysen med bäst repeterbarhet var ljushet och efter den låg kappatalsanalyserna. Den analys som var svårast att få repeterbarhet i var extraktivämneshalten. Troligtvis beroende på att det är så låga värden av extraktivämnen i pappersmassa, vilket gör att en liten differens ger ett stort utslag.

Vid utförande av syrgasdelignifiering i BIM:s pilotanläggning rekommenderas en hög noggrannhet vid utförande av tvättsteget. Speciellt vid uppmätning av mängd tvättvatten och utpressad vätska. Notera att de droppar som kommer ut i slutet vid pressning av massa ger större påverkan på mängd utpressad vätska än förväntat.

6.1 Vidare studier

Vidare studier inom det här området kan vara att använda de parameterinställningar som visats sig fungera bäst för tvättsteget för att testa olika produkter och deras påverkan av massan i pilotkokaren.

För få en noggrannare analys av extraktivämneshalten skulle vätskan som pressas ut efter tvätten kunna analyseras och jämföras med halten extraktivämnen i startmaterialet. På så sätt kan man räkna ut hur mycket som finns kvar i massan eftersom extraktivämneshalten i startmassan och extraktivämneshalten i den utpressande vätskan då är kända.

Referenser

- [1] J. Gullichsen and C.-J. Fogelholm, *Chemical Pulping*. Helsinki: Fapet Oy, 1999.
- [2] M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Pulping Chemistry and Technology 2*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009.
- [3] M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Pulping Chemistry and Technology 1*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009.
- [4] Y. Mei, A. Kumar, and R. Gross, "Kinetics and Mechanism of Oxygen Delignification," The University of Maine, 2007.
- [5] J. Cantrell, "Brownstock washing cost optimization," 2019. [Online]. Hämtad: <https://www.tappi.org/content/Events/19PEERS/19PEE20.pdf>.
- [6] D. Fernando, "Ultrastructural Characterization (Morphological and Topochemical) of Wood Pulp Fibres; Effects of Mechanical and Kraft Procesess," Uppsala, Sverige, 2007.
- [7] M. Håkansson, "Extraktivämne," *Skogsencyklopedin*, 2000. <https://www.skogen.se/glossary/extraktivamne> (citerad: 4 maj, 2021).
- [8] "Naturlig beständighet," 2003. <https://www.traguiden.se/om-tra/materialet-tra/traets-egenskaper-och-kvalitet/bestandighet1/naturlig-bestandighet/> (citerad 4 maj, 2021).
- [9] Xylem, "Automated Kappa number determination of pulp," Mainz. [Online]. Available: https://www.xylemanalytics.com/en/File Library/Resource Library/SIA/09 Application Papers/UK/Kappa-number_EN.pdf.
- [10] Imartin, "The Difference Between Paper Brightness and Paper Whiteness," *Woodland paper*, 2019. <https://www.woodlandpaper.com/2019/03/brightness-whiteness/> (citerad: 4 maj, 2021).

Bilaga 1

Kok	Serie	Massa (g)	NaOH(45) (g)	MgSO4 (g)	H2O (g)	tid i kokaren (min)	O2 (bar)	Tryck, efter kok (bar)	Utpressad mängd tvättvatten (g)	Torktid (h)	Performed
Recept		50,4	3,14	2,02	364,45	90	0,8			22	
O2, utan tvätt	1	50,41	3,16	2,04	364,44	88	0,8	1,55	100	22h15m	6-apr, EJ, MP
	2	50,41	3,15	2,03	364,45	90	0,8	1,5	110	22h20m	14-apr, EJ, MP
	3	50,41	3,15	2,05	364,45	91	0,8	1,65	110	22h	22-04 EJ, MP
O2, tvätt med 250g	1	50,4	3,16	2,03	364,46	91	0,8	1,4	280	22h10m	30-03-21 EJ, MP
	2	50,41	3,16	2,01	364,44	90	0,8	1,5	360	22h	13-04-21 MP, EJ
	3	50,4	3,16	2,01	364,44	90	0,8	1,45	260	22h	21-04-21 MP,EJ
O2, tvätt 500g	1	50,4	3,17	2,02	365,46	90	0,8	1,4	540	22h10m	25-03-21 EJ, MP
	2	50,4	3,18	2,02	364,47	90	0,8	1,5	550	22h	08-04-21 EJ, MP
	3	50,4	3,17	2,04	364,45	90	0,8	1,4	500	22h	19-04-21 EJ, MP
O2, tvätt 750g	1	50,42	3,16	2,03	364,48	92	0,8	1,4	750	21h45m	29-03-21 EJ, MP
	2	50,41	3,17	2,02	364,45	90	0,8	1,3	750	22h	12-apr-21 MP, EJ
	3	50,41	3,14	2,04	364,46	90	0,8	1,55	750	22h10m	20-04-21 MP, EJ
Maximal tvätt, tvätt tills vätska färglös	1	50,4	3,3	2,02	364,46	90	0,8	1,45	Tills liknande torrhalt som tidigare prov	22h	26-04-21 EJ, MP
Utan kok, tvätt 500g	1	50,41	3,19	2,03	364,45	-	-	-	500	22h	15-april, EJ, MP
	2	50,4	3,17	2,04	364,48	-	-	-	500	22h5m	19-04-21, EJ, MP
	3	50,4	3,15	2,04	364,46	-	-	-	500	22h15m	20-04-21 MP, EJ
Utan O2, tvätt 500g	1	50,39	3,21	2,01	364,46	90	-	0,7	550	22h	7-apr-21 MP, EJ
	2	50,41	3,15	2,02	364,45	90	-	0,75	500	22h5m	15-april EJ, MP
	3	50,4	3,16	2,05	364,46	90	-	0,7	470 + spill	22h	22-04 EJ, MP

Bilaga 2

Extraktivämneshalter Soxtec								
Kok	Analys nr.	Lösningsmedel	Massa kopp (g)	Massa prov (g)	Massa kopp + extraktivämnen (g)	Massa extraktivämnen (g)	Extraktivämnen (%)	Performed
Analystest	1	Cyklohexan	46,2401	3,7895	46,2385	-0,0016	-0,0422%	23-3-21 MP EJ
	2	Cyklohexan	47,3404	4,0163	47,3261	-0,0143	-0,3560%	23-3-21 MP EJ
	3	Cyklohexan	46,9921	3,9518	46,9890	-0,0031	-0,0784%	23-3-21 MP EJ
Från bruket efter O2	1	Cyklohexan	46,5048	3,9837	46,5024	-0,0024	-0,0602%	26-03-21 MP EJ
	2	Cyklohexan	42,4461	3,9180	42,4446	-0,0015	-0,0383%	26-03-21 MP EJ
	3	Cyklohexan	44,5257	3,9586	44,5241	-0,0016	-0,0404%	26-03-21 MP EJ
Startmaterial	1	Cyklohexan	43,3655	4,0832	43,3663	0,0008	0,0196%	26-03-21 MP EJ
	2	Cyklohexan	44,2007	4,0972	44,2004	-0,0003	-0,0073%	26-03-21 MP EJ
	3	Cyklohexan	43,5820	4,1176	43,5817	-0,0003	-0,0073%	26-03-21 MP EJ
Startmaterial	1	Aceton	74,4721	3,9683	74,4731	0,0010	0,0252%	7-4-21 MP EJ
	2	Aceton	77,1525	3,9391	77,1539	0,0014	0,0355%	7-4-21 MP EJ
	3	Aceton	78,4781	3,9494	78,4800	0,0019	0,0481%	7-4-21 MP EJ
O2, tvätt 500g serie 1	1	Aceton	76,1597	4,0122	76,1603	0,0006	0,0150%	7-4-21 MP EJ
	2	Aceton	77,2288	3,9062	77,2291	0,0003	0,0077%	7-4-21 MP EJ
	3	Aceton	76,6676	4,0157	76,6676	0,0000	0,0000%	7-4-21 MP EJ
Startmaterial	1	Aceton	77,1511	4,0434	77,1540	0,0029	0,0717%	22-04-21 MP EJ
	2	Aceton	77,7221	4,0809	77,7247	0,0026	0,0637%	22-04-21 MP EJ
	3	Aceton	77,2268	4,0896	77,2286	0,0018	0,0440%	22-04-21 MP EJ
Startmaterial - surgjort	1	Aceton	77,6968	4,0538	77,6991	0,0023	0,0567%	22-04-21 MP EJ
	2	Aceton	76,4182	4,0421	76,4260	0,0078	0,1930%	22-04-21 MP EJ
	3	Aceton	73,9315	4,0771	73,9407	0,0092	0,2257%	22-04-21 MP EJ

Bilaga 3

Kok	Serie	Analys nr.	Massa prov (g)	Konc. standard C17 (mg/ml)	Konc. standard Sterol (mg/ml)	Extraktivämnen totalt (mg/g prov)	Justerad total för blankprov (mg/g prov)	Performed	Medelvärde kok	STD kok	Medelvärde fall	STD fall	R-STD fall						
Blank				2,56	2,47	0,0274		27-04-21 MP, EJ, AW											
				2,56	2,47	0,0457		29-04-21 MP, EJ, AW											
				2,56	2,47	0,0375		06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
				2,56	2,47	0,0626		06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
				2,56	2,47	0,0466		17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
Startmaterial	1	1	1,0013	2,35	2,33	0,8171	0,7897	27-04-21 MP, EJ, AW	1,0955	0,27	1,0955	0,27	24,20%						
		2	1,0271	2,56	2,47	1,2993	1,2618	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,0053	2,56	2,47	1,2815	1,2349	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
O2, utan tvätt	1	1	1,0694	2,56	2,33	0,8718	0,8444	27-04-21 MP, EJ, AW	1,0589	0,20	0,9311	0,16	17,21%						
		2	1,0373	2,56	2,47	1,1301	1,0926	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,0725	2,56	2,47	1,2864	1,2398	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
O2, utan tvätt	2	1	1,0815	2,56	2,47	0,9008	0,8734	27-04-21 MP, EJ, AW	0,8695	0,12				0,9311	0,16	17,21%			
		2	1,0091	2,56	2,47	1,0544	0,9917	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,0124	2,56	2,47	0,7899	0,7433	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
O2, utan tvätt	3	1	1,0393	2,56	2,47	0,9559	0,9102	29-04-21 MP, EJ, AW	0,8650	0,10							0,9311	0,16	17,21%
		2	1,0798	2,56	2,47	1,0001	0,9375	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,0406	2,56	2,47	0,8085	0,7472	17-05-21 (2) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 250 g	1	1	1,0594	2,56	2,33	0,5919	0,5645	27-04-21 MP, EJ, AW	0,6820	0,12	0,7956	0,15	18,25%						
		2	1,0274	2,56	2,47	0,7230	0,6855	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,0588	2,56	2,47	0,8427	0,7961	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 250 g	2	1	1,0605	2,56	2,47	0,9582	0,9125	29-04-21 MP, EJ, AW	0,9329	0,03				0,7956	0,15	18,25%			
		2	1,0448	2,56	2,47	1,0306	0,9680	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,049	2,56	2,47	0,9795	0,9182	17-05-21 (2) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 250 g	3	1	1,0267	2,56	2,47	0,9842	0,9386	29-04-21 MP, EJ, AW	0,7720	0,15							0,7956	0,15	18,25%
		2	1,0158	2,56	2,47	0,7777	0,7150	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,0387	2,56	2,47	0,7238	0,6624	17-05-21 (2) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 500 g	1	1	1,0146	2,56	2,33	0,5313	0,5039	27-04-21 MP, EJ, AW	0,6160	0,10	0,7956	0,15	18,25%						
		2	1,0135	2,56	2,47	0,6949	0,6574	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,0096	2,56	2,47	0,7333	0,6867	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 500 g	2	1	1,0276	2,56	2,47	0,7412	0,6956	29-04-21 MP, EJ, AW	0,7373	0,07				0,7956	0,15	18,25%			
		2	1,0744	2,56	2,47	0,8751	0,8125	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,0269	2,56	2,47	0,7653	0,7039	17-05-21 (2) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 500 g	3	1	1,0298	2,56	2,47	0,7408	0,6952	29-04-21 MP, EJ, AW	0,7480	0,10							0,7956	0,15	18,25%
		2	1,0161	2,56	2,47	0,7464	0,6838	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,0622	2,56	2,47	0,9265	0,8652	17-05-21 (2) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 750 g	1	1	1,0297	2,56	2,33	0,4745	0,4471	27-04-21 MP, EJ, AW	0,4805	0,03	0,7956	0,15	18,25%						
		2	1,0329	2,56	2,47	0,5430	0,5055	05-06-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,0109	2,56	2,47	0,5354	0,4888	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 750 g	2	1	1,0284	2,56	2,47	0,6732	0,6275	29-04-21 MP, EJ, AW	0,6843	0,12				0,7956	0,15	18,25%			
		2	1,0196	2,56	2,47	0,8806	0,8180	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,0807	2,56	2,47	0,6687	0,6074	17-05-21 (2) MP, EJ, AW											
O2, tvätt med 750 g	3	1	1,0202	2,56	2,47	0,6202	0,5745	04-19-21 MP, EJ, AW	0,6558	0,09							0,7956	0,15	18,25%
		2	1,0197	2,56	2,47	0,6975	0,6349	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,0256	2,56	2,5	0,8194	0,7581	17-05-21 (2) MP, EJ, AW											
Maximal tvätt	1	1	1,0108	2,56	2,47	0,1757	0,1300	29-04-21 MP, EJ, AW	0,1976	0,08	0,1976	0,08	38,53%						
		2	1,0052	2,56	2,47	0,3176	0,2801	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,014	2,56	2,47	0,2293	0,1827	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
Utan kok, tvätt 500 g	1	1	1,0337	2,35	2,33	0,5777	0,5503	27-04-21 MP, EJ, AW	0,7502	0,21	0,7653	0,13	17,12%						
		2	1,0119	2,56	2,47	0,9981	0,9606	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,0341	2,56	2,47	0,7864	0,7398	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
Utan kok, tvätt 500 g	2	1	1,0275	2,56	2,33	0,6361	0,6087	27-04-21 MP, EJ, AW	0,7610	0,13				0,7653	0,13	17,12%			
		2	1,0294	2,56	2,47	0,8626	0,8251	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,005	2,56	2,47	0,8959	0,8493	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
Utan kok, tvätt 500 g	3	1	1,0114	2,56	2,47	0,8871	0,8414	29-04-21 MP, EJ, AW	0,7847	0,09							0,7653	0,13	17,12%
		2	1,0248	2,56	2,47	0,8938	0,8312	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,0185	2,56	2,47	0,7427	0,6814	17-05-21 (2) MP, EJ, AW											
Utan O2, tvätt 500 g	1	1	1,0064	2,35	2,33	0,5842	0,5568	27-04-21 MP, EJ, AW	0,6586	0,09	0,7653	0,13	17,12%						
		2	1,0242	2,56	2,47	0,7568	0,7193	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,0298	2,56	2,47	0,7462	0,6996	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
Utan O2, tvätt 500 g	2	1	1,0016	2,56	2,47	0,7093	0,6819	27-04-21 MP, EJ, AW	0,6522	0,03				0,7653	0,13	17,12%			
		2	1,0169	2,56	2,47	0,6891	0,6516	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		3	1,012	2,56	2,47	0,6698	0,6232	17-05-21 (1) MP, EJ, AW											
Utan O2, tvätt 500 g	3	1	1,0076	2,56	2,47	0,8698	0,8241	29-04-21 MP, EJ, AW	0,6730	0,14							0,7653	0,13	17,12%
		2	1,0055	2,56	2,47	0,7109	0,6483	06-05-21 (2) MP, EJ, AW											
		3	1,026	2,56	2,47	0,6078	0,5464	17-05-21 (22) MP, EJ, AW											
Från bruket efter O2	1	1	1,0079	2,35	2,33	0,2718	0,2444	27-04-21 MP, EJ, AW	0,3985	0,22	0,3985	0,22	54,69%						
		2	1,0185	2,56	2,47	0,5902	0,5526	06-05-21 (1) MP, EJ, AW											
		-	-	-	-	-	-	-											
Volym: 0,100 ml av varje standard.																			

Bilaga 4

Kok	Serie	Analys nr.	Massa prov	Konc. standard C17 (mg/ml)	Konc. standard Sterol (mg/ml)	Extraktivämnen C18:2-1 (mg/g)	Justerad C18:2-1 för blankprov (mg/g)	Performed	Medelvärde kok	STD kok	Medelvärde fall	STD fall	R-STD fall
Blank				2,56	2,47	0,0016		27-04-21 MP, EJ, AW					
				2,56	2,47	0,0054		29-04-21 MP, EJ, AW					
				2,56	2,47	0,0037		06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
				2,56	2,47	0,0059		06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
				2,56	2,47	0,0026		17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
Startmaterial				2,56	2,5	0,0052		17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
	1	1	1,0013	2,35	2,33	0,3972	0,3957	27-04-21 MP, EJ, AW	0,5124	0,11	0,5124	0,11	21,08%
		2	1,0271	2,56	2,47	0,6125	0,6088	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,0053	2,56	2,47	0,5353	0,5326	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
O2, utan tvätt	1	1	1,0694	2,56	2,33	0,3032	0,3016	27-04-21 MP, EJ, AW	0,3567	0,05			
		2	1,0373	2,56	2,47	0,3697	0,3660	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,0725	2,56	2,47	0,4052	0,4025	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
O2, utan tvätt	2	1	1,0815	2,56	2,47	0,3156	0,3141	27-04-21 MP, EJ, AW	0,3233	0,06	0,3442	0,05	15,55%
		2	1,0091	2,56	2,47	0,3899	0,3839	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,0124	2,56	2,47	0,2744	0,2718	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
O2, utan tvätt	3	1	1,0393	2,56	2,47	0,3791	0,3737	29-04-21 MP, EJ, AW	0,3525	0,07			
		2	1,0798	2,56	2,47	0,4134	0,4075	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,0406	2,56	2,47	0,2815	0,2763	17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 250 g	1	1	1,0594	2,56	2,33	0,1979	0,1963	27-04-21 MP, EJ, AW	0,2234	0,02			
		2	1,0274	2,56	2,47	0,2395	0,2358	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,0588	2,56	2,47	0,2408	0,2381	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 250 g	2	1	1,0605	2,56	2,47	0,2824	0,2771	29-04-21 MP, EJ, AW	0,2850	0,04	0,2655	0,04	16,08%
		2	1,0448	2,56	2,47	0,3309	0,3249	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,049	2,56	2,47	0,2582	0,2530	17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 250 g	3	1	1,0267	2,56	2,47	0,3260	0,3206	29-04-21 MP, EJ, AW	0,2882	0,04			
		2	1,0158	2,56	2,47	0,3028	0,2968	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,0387	2,56	2,47	0,2525	0,2473	17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 500 g	1	1	1,0146	2,56	2,33	0,1513	0,1497	27-04-21 MP, EJ, AW	0,1779	0,02			
		2	1,0135	2,56	2,47	0,1970	0,1933	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,0096	2,56	2,47	0,1932	0,1905	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 500 g	2	1	1,0276	2,56	2,47	0,2029	0,1976	29-04-21 MP, EJ, AW	0,1977	0,02	0,1892	0,02	11,25%
		2	1,0744	2,56	2,47	0,2262	0,2203	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,0269	2,56	2,47	0,1804	0,1751	17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 500 g	3	1	1,0298	2,56	2,47	0,2204	0,2150	29-04-21 MP, EJ, AW	0,1921	0,02			
		2	1,0161	2,56	2,47	0,1859	0,1800	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,0622	2,56	2,47	0,1865	0,1813	17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 750 g	1	1	1,0297	2,56	2,33	0,1503	0,1487	27-04-21 MP, EJ, AW	0,1299	0,02			
		2	1,0329	2,56	2,47	0,1249	0,1211	05-06-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,0109	2,56	2,47	0,1224	0,1197	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 750 g	2	1	1,0284	2,56	2,47	0,1656	0,1602	29-04-21 MP, EJ, AW	0,1339	0,03	0,1464	0,03	19,01%
		2	1,0196	2,56	2,47	0,1382	0,1323	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,0807	2,56	2,47	0,1145	0,1092	17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
O2, tvätt med 750 g	3	1	1,0202	2,56	2,47	0,1967	0,1913	04-19-21 MP, EJ, AW	0,1755	0,02			
		2	1,0197	2,56	2,47	0,1824	0,1765	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,0256	2,56	2,5	0,1640	0,1588	17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
Maximal tvätt	1	1	1,0108	2,56	2,47	0,0415	0,0361	29-04-21 MP, EJ, AW	0,0298	0,01	0,0298	0,01	23,18%
		2	1,0052	2,56	2,47	0,0344	0,0307	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,014	2,56	2,47	0,0251	0,0224	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
Jtan kok, tvätt 500 g	1	1	1,0337	2,35	2,33	0,2433	0,2417	27-04-21 MP, EJ, AW	0,2622	0,05			
		2	1,0119	2,56	2,47	0,3199	0,3162	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,0341	2,56	2,47	0,2314	0,2287	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
Jtan kok, tvätt 500 g	2	1	1,0275	2,56	2,33	0,2746	0,2731	27-04-21 MP, EJ, AW	0,2762	0,02	0,2761	0,05	17,14%
		2	1,0294	2,56	2,47	0,2993	0,2956	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,005	2,56	2,47	0,2625	0,2599	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
Jtan kok, tvätt 500 g	3	1	1,0114	2,56	2,47	0,3511	0,3458	29-04-21 MP, EJ, AW	0,2899	0,08			
		2	1,0248	2,56	2,47	0,3269	0,3210	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,0185	2,56	2,47	0,2082	0,2029	17-05-21 (2) MP, EJ, AW					
Utan O2, tvätt 500 g	1	1	1,0064	2,35	2,33	0,1948	0,1932	27-04-21 MP, EJ, AW	0,1975	0,00			
		2	1,0242	2,56	2,47	0,2051	0,2014	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,0298	2,56	2,47	0,2005	0,1979	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
Utan O2, tvätt 500 g	2	1	1,0016	2,56	2,47	0,2482	0,2466	27-04-21 MP, EJ, AW	0,2453	0,01	0,2235	0,03	14,34%
		2	1,0169	2,56	2,47	0,2539	0,2502	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		3	1,012	2,56	2,47	0,2418	0,2392	17-05-21 (1) MP, EJ, AW					
Utan O2, tvätt 500 g	3	1	1,0076	2,56	2,47	0,2873	0,2819	29-04-21 MP, EJ, AW	0,2275	0,05			
		2	1,0055	2,56	2,47	0,2156	0,2097	06-05-21 (2) MP, EJ, AW					
		3	1,026	2,56	2,47	0,1962	0,1910	17-05-21 (22) MP, EJ, AW					
Från bruket efter O	1	1	1,0079	2,35	2,33	0,1081	0,1065	27-04-21 MP, EJ, AW	0,1808	0,11	0,1808	0,11	58,09%
		2	1,0185	2,56	2,47	0,2588	0,2551	06-05-21 (1) MP, EJ, AW					
		-	-	-	-	-	-	-					

Volym: 0,100 ml av varje standard.

Bilaga 5

Kok	Serie	Analys nr.	Massa (g)	Volym titrering (ml)	Temperatur (°C)	Volym titrering blindprov (ml)	Kappa	Performed	Medelvärde kok	STD kok	Medelvärde fall	STD fall	R-STD fall						
Startmaterial	1	1	3,001	12,02	23,2	99,54	32,3	15-04-21 EJ	32,1	0,2	32,1	0,2	0,7%						
		2	3,007	12,49	23,3	99,54	32,0	15-04-21 MP											
		3	3,000	12,83	23,4	99,54	31,9	15-04-21 EJ											
O2, utan tvätt	1	1	3,000	17,64	23,2	99,01	29,7	7-4-21 EJ	28,9	0,7	29,2	1,1	3,6%						
		2	3,000	19,70	23,8	99,01	28,6	7-4-21 MP											
		3	3,001	21,02	23,0	99,01	28,3	7-4-21 EJ											
O2, utan tvätt	2	1	3,001	21,80	22,8	99,54	28,3	16-04-21 MP	28,7	0,4				25,2	1,1	4,2%			
		2	3,004	20,04	23,3	99,54	28,8	16-04-21 EJ											
		3	3,006	18,92	23,6	99,54	29,2	16-04-21 MP											
O2, utan tvätt	3	1	3,004	20,43	24,3	100,43	28,7	23-04-21 MP	29,9	1,6							23,6	0,9	3,9%
		2	3,000	19,11	24,3	100,43	29,3	23-04-21 EJ											
		3	3,002	13,04	24,6	100,43	31,7	23-04-21 MP											
O2, tvätt med 250 g	1	1	3,001	29,89	23,4	99,01	24,5	31-03-21 MP	24,4	0,2	22,3	0,6	2,8%						
		2	3,001	30,85	23,2	99,01	24,2	31-03-21 EJ											
		3	3,000	28,88	24,5	99,01	24,6	31-03-21 MP											
O2, tvätt med 250 g	2	1	3,000	30,82	23,5	99,54	24,3	14-04-21 MP	24,8	0,9				22,9	0,4	1,4%			
		2	3,000	27,78	22,7	99,54	25,8	14-04-21 EJ											
		3	3,002	31,24	22,7	99,54	24,4	14-04-21 MP											
O2, tvätt med 250 g	3	1	3,000	23,74	25,1	100,65	27,1	22-04-21 MP	26,4	0,7							18,8	0,2	0,9%
		2	3,005	27,17	24,7	100,65	25,8	22-04-21 EJ											
		3	3,001	26,25	24,6	100,65	26,3	22-04-21 MP											
O2, tvätt med 500 g	1	1	3,002	35,25	23,4	99,38	22,5	26-03-21 EJ	22,5	0,1	24,0	0,3	2,4%						
		2	3,001	34,56	24,0	99,38	22,6	26-03-21 MP											
		3	3,001	34,78	23,5	99,01	22,5	29-03-21 MP											
O2, tvätt med 500 g	2	1	3,003	31,57	23,2	99,01	23,8	09-04-21 EJ	24,0	0,3				24,4	0,7	1,4%			
		2	3,003	30,49	23,2	99,01	24,3	09-04-21 MP											
		3	3,001	31,95	23,2	99,01	23,7	09-04-21 EJ											
O2, tvätt med 500 g	3	1	3,000	32,90	24,0	100,14	23,6	20-04-21 MP	24,4	0,7							21,8	0,3	2,8%
		2	3,000	31,31	23,7	100,65	24,5	20-04-21 EJ											
		3	3,003	29,98	23,7	100,65	25,0	20-04-21 MP											
O2, tvätt med 750 g	1	1	3,002	36,06	23,2	99,01	22,1	30-03-21 EJ	21,8	0,3	22,2	0,6	2,8%						
		2	3,002	36,51	24,0	99,01	21,7	30-03-21 MP											
		3	3,000	37,17	23,6	99,01	21,5	30-03-21 EJ											
O2, tvätt med 750 g	2	1	3,000	34,58	23,5	99,54	22,8	16-04-21 EJ	22,2	0,6				22,9	0,4	1,4%			
		2	3,000	37,39	24,0	99,54	21,5	16-04-21 MP											
		3	3,001	35,47	23,8	99,54	22,3	16-04-21 EJ											
O2, tvätt med 750 g	3	1	3,003	36,60	23,3	100,65	22,5	21-04-21 MP	22,9	0,4							18,8	0,2	0,9%
		2	3,001	35,07	23,4	100,65	23,1	21-04-21 EJ											
		3	3,000	34,80	23,5	100,65	23,2	21-04-21 MP											
Maximal tvätt	1	1	3,000	45,36	23,3	100,43	19,0	27-04-21 EJ	18,8	0,2	28,4	0,4	1,4%						
		2	3,000	45,41	24,5	100,43	18,7	27-04-21 MP											
		3	3,004	45,05	24,9	100,43	18,7	27-04-21 EJ											
Utan kok, tvätt 500 g	1	1	3,000	20,93	22,3	99,54	28,8	19-04-21 EJ	28,4	0,4				29,0	0,3	2,4%			
		2	3,003	21,90	22,9	99,54	28,2	19-04-21 MP											
		3	3,002	21,72	22,9	99,54	28,3	19-04-21 EJ											
Utan kok, tvätt 500 g	2	1	3,001	20,15	23,4	100,65	29,2	21-04-21 EJ	29,0	0,3							28,8	0,4	1,4%
		2	3,000	20,16	23,5	100,65	29,2	21-04-21 MP											
		3	3,004	21,33	23,4	100,65	28,7	21-04-21 EJ											
Utan kok, tvätt 500 g	3	1	3,001	18,34	25,7	100,65	29,1	21-04-21 EJ	28,8	0,4	26,0	0,5	2,4%						
		2	3,003	19,22	25,6	100,65	28,8	21-04-21 MP											
		3	3,004	20,50	25,2	100,65	28,4	21-04-21 EJ											
Utan O2, tvätt 500 g	1	1	3,001	25,99	23,6	99,01	26,0	08-04-21 MP	26,0	0,5				26,5	0,9	2,4%			
		2	3,001	25,00	23,4	99,01	26,5	08-04-21 EJ											
		3	3,005	27,44	23,4	99,01	25,5	08-04-21 MP											
Utan O2, tvätt 500 g	2	1	3,003	22,35	24,3	99,54	27,5	16-04-21 MP	26,5	0,9							16,5	0,9	5,6%
		2	3,001	25,46	24,4	99,54	26,2	16-04-21 EJ											
		3	3,001	26,79	23,9	99,54	25,8	16-04-21 MP											
Utan O2, tvätt 500 g	3	1	3,004	26,89	23,5	100,43	26,2	23-04-21 EJ	26,5	0,5	17,1	0,9	5,6%						
		2	3,002	23,82	24,8	100,43	27,1	23-04-21 MP											
		3	3,004	26,67	24,3	100,43	26,1	23-04-21 EJ											
Från bruket efter O2	1	1	3,000	49,70	23,2	99,38	16,9	26-03-21 MP	16,5	0,9				16,5	0,9	5,6%			
		2	3,003	53,70	23,2	99,38	15,4	26-03-21 EJ											
		3	3,002	49,20	23,2	99,38	17,1	26-03-21 MP											

Bilaga 6

Kok	Serie	Analys nr.	Medelvärde ljushet	STD	Performed	Medelvärde kok	STD kok	Medelvärde fall	STD fall	R-STD fall
Startmaterial	1	1	19,86	0,96	12-04-21 MP, EJ, AW	19,91	0,05	19,91	0,05	0,25%
		2	19,96	0,50						
		3	19,91	1,08						
O2, utan tvätt	1	1	22,02	0,22	14-04-21 MP, EJ	22,64	0,55	23,52	0,72	3,07%
		2	22,87	0,08						
		3	23,04	0,23						
O2, utan tvätt	2	1	23,73	0,67	19-04-21 MP, EJ	23,86	0,17			
		2	24,06	0,61						
		3	23,80	0,87						
O2, utan tvätt	3	1	24,07	0,45	23-04-21 MP, EJ	24,05	0,07			
		2	24,10	0,36						
		3	23,97	0,40						
O2, tvätt med 250 g	1	1	22,74	0,37	13-04-21 MP, EJ	23,10	0,32	23,45	0,51	2,18%
		2	23,27	0,47						
		3	23,30	0,22						
O2, tvätt med 250 g	2	1	22,70	0,40	14-04-21 MP, EJ	23,28	0,54			
		2	23,39	0,54						
		3	23,76	0,31						
O2, tvätt med 250 g	3	1	24,06	0,87	23-04-21 MP, EJ	23,97	0,18			
		2	23,76	0,69						
		3	24,08	0,58						
O2, tvätt med 500 g	1	1	25,20	0,82	23-04-21 MP, EJ	24,59	0,61	24,19	0,69	2,85%
		2	24,58	0,94						
		3	23,98	0,90						
O2, tvätt med 500 g	2	1	23,98	0,45	14-04-21 MP, EJ	23,49	0,66			
		2	22,74	0,41						
		3	23,76	0,33						
O2, tvätt med 500 g	3	1	24,41	0,30	21-04-21 MP, EJ	24,48	0,09			
		2	24,44	0,38						
		3	24,58	0,15						
O2, tvätt med 750 g	1	1	24,38	0,58	13-04-21 MP, EJ	24,11	0,61	24,16	0,59	2,44%
		2	23,42	0,29						
		3	24,54	0,52						
O2, tvätt med 750 g	2	1	23,98	0,24	19-04-21 MP, EJ	23,72	0,49			
		2	24,02	0,62						
		3	23,16	0,60						
O2, tvätt med 750 g	3	1	24,65	0,25	21-04-21 MP, EJ	24,65	0,38			
		2	24,27	0,31						
		3	25,02	0,26						
Maximal tvätt	1	1	25,67	0,24	27-04-21 MP, EJ	25,60	0,24	25,6	0,24	0,95%
		2	25,80	0,11						
		3	25,33	0,22						
Utan kok, tvätt 500 g	1	1	20,23	0,53	19-04-21 MP, EJ	20,81	0,5	21,08	0,39	1,83%
		2	21,08	0,69						
		3	21,12	0,73						
Utan kok, tvätt 500 g	2	1	21,43	0,03	21-04-21 MP, Ej	21,41	0,16			
		2	21,56	0,32						
		3	21,25	0,37						
Utan kok, tvätt 500 g	3	1	21,05	0,17	21-04-21 MP, EJ	21,01	0,19			
		2	21,18	0,17						
		3	20,80	0,31						
Utan O2, tvätt 500 g	1	1	22,32	0,24	14-04-21 MP, EJ	22,41	0,12	22,08	0,67	3,03%
		2	22,36	0,32						
		3	22,55	0,28						
Utan O2, tvätt 500 g	2	1	22,45	0,64	19-04-21 MP, EJ	22,47	0,09			
		2	22,57	0,92						
		3	22,4	0,08						
Utan O2, tvätt 500 g	3	1	20,59	0,25	23-04-21 MP, EJ	21,35	0,76			
		2	21,35	0,10						
		3	22,10	0,40						
Från bruket efter O2	1	1	35,27	0,50	14-04-21 MP, EJ	35,31	0,37	35,31	0,37	1,05%
		2	34,96	0,49						
		3	35,70	0,60						

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH
KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2021
www.chalmers.se



CHALMERS