

Saimaan ammattikorkeakoulu
Prosessitekniikka Lappeenranta

Ville Kokki

Magnesiumsulfaatin käyttöönotto kuitulinjalla

Opinnäytetyö 2015

Tiivistelmä

Ville Valtteri Kokki

Magnesiumsulfaatin käyttöönotto kuitulinjalla, 35 sivua, 6 liitettä

Saimaan ammattikorkeakoulu

Prosessitekniikka Lappeenranta

Opinnäytetyö 2015

Ohjaajat: Yliopettaja Pasi Rajala Saimaan ammattikorkeakoulu, kehitysinsinööri Anna Pesonen, Stora Enso Oy

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää magnesiumsulfaatin vaikutus mäntyselun valkaisuun sekä optimoida valkaisun magnesiumsulfaatin sekä vetyperoksidin kemikaaliannokset Stora-Enson Imatran kaukopään Valkaisu 4:llä.

Magnesiumsulfaatti syötettiin Kuitulinja 2:n Valkaisu 4:n D0-vaiheen rumpusuotimen repijärjuuville sille rakennetulla putkilinjalla kuitulinja 3:n magnesiumsulfaatin sekoitussäiliöstä. Työssä tehtiin yhteensä kahdeksan koeajoa, joiden muuttujina toimivat magnesiumsulfaatin ja vetyperoksidin annokset. Koeajot olivat viikon mittaisia ja kaksi niistä oli referenssijonoja, joissa peroksidiansos palautettiin normaalin ajon mukaiseksi ja magnesiumsulfaattia ei syötetty. Magnesiumsulfaatin annokset vaihtelivat välillä 0,3 – 1kg/ADt. Vetyperoksidin annosta vaihdeltiin välillä 3-5kg/ADt.

Valkaisu 4:n prosessia seurattiin ottamalla massa näytteitä jokaisen vaiheen rumpusuotimelta, suodosaltaasta sekä valkaisutornien syötöistä. Kirjallinen aineisto kerättiin Lappeenrannan yliopiston tieteellisenkirjaston kokoelmista, internetistä sekä kirjaston sähköisestä aineistosta.

Työn tuloksena saatiin selville että magnesiumsulfaatin lisäys prosessiin vähentää metallien katalysoimaa vetyperoksidin hajoamisreaktiota jolloin peroksidin valkaiseva vaikutus tehostuu. Peroksidivalkaisun tehostuminen mahdollistaa klooridioksidi annosten pienentämisen D0- ja D1-vaiheissa. Viskositeetti ei heikentynyt vaikka peroksidi annoksia nostettiin.

Prosessin käyttäytymisestä tehtiin matemaattinen malli koeajamalla kemikaaliannosten eri tasoja monimuuttujakoeajossa. Mallin avulla muodostettiin optimiajomalleja, joista valittiin yksi konfirmaatiokoeajoon. Matemaattisen mallin mukaan kokonaiskemikaalikustannuksissa saadaan säästöä 0,9 – 2,7 %, keskimäärin 1,8 %. Myös mahdollinen koeajo kuitulinja 3:n Valkaisu 5:llä olisi suositeltavaa koivun korkeamman mangaanipitoisuuden takia.

Asiasanat: Magnesiumsulfaatti, RMG, magnesium, valkaisu, mäntysellu, vetyperoksidi, kuitulinja

Abstract

Ville Valtteri Kokki

Use of Magnesiumsulphate during Pulp Bleaching, 35 Pages, 6 Appendices

Saimaa University of Applied Sciences

Skinnarila Lappeenranta

Process Engineering

Bachelor's Thesis 2015

Instructor(s): Pasi Rajala, Anna Pesonen Development Engineer Stora-Enso Oy

The goal of this thesis was to find out the effects of magnesium sulphate on pinewood pulp during bleaching and optimize the hydrogen peroxide and magnesium sulphate doses at Stora Enso Kaukopää mills fiberline 2.

Magnesium sulphate was introduced to the process via a pipeline from fiberline 3s magnesiumsulphate mixing tank to fiberline 2 bleaching stage D0 drum washer. During the thesis there were eight test runs where two runs were used as reference.

Material for this thesis was collected from Lappeenranta University of Technology library and from the online book database of the same library. Samples were taken from drum washers of the bleaching stages and filtrate water of the bleaching towers. Samples were tested in fiberline 3 laboratory and in Stora Enso research centre in Imatra.

During the thesis it was found that adding magnesium sulphate to the process reduces the amount of unwanted hydrogen peroxide decomposition that is catalysed by other heavy metals such as iron, copper and manganese. By the use of magnesium sulphate it was possible to increase the bleaching affectivity of the EO stage and reduce the affectivity of D0 and D1 stages without negative effects on the whiteness of pulp or viscosity.

Mathematical multistage model was made from the collected data. Five different kind of test runs were calculated from the model with the help Stora enso's static mathematician. From the five test runs one was picked and used in the confirmation test. It would have been good to test other test runs but the time constraints were not favourable for that. According to the mathematical model possible savings the total chemical costs could be from 0,9% to 2,7% while the mean value would be 1,8%.

In the future it could be useful to test the magnesium sulphate in the fiberline 3 bleaching 5 since birch has larger manganese content than pine. Also because the mixing tank is located in the Fiberline 3 it would be possible to make a simple extension from the current pipeline to fiberline 3 EO stage.

Keywords: Magnesiumsulphate, RMG, magnesium, bleaching, softwood pulp, hydrogen peroxide, fiberline

Sisällys

1	Johdanto.....	5
2	Sulfaattiselluprosessi.....	6
2.1	Puun kuidut.....	7
2.2	Haketus.....	8
2.3	Sulfaattikeitto.....	10
2.4	Massan pesu ja lajittelu.....	12
2.5	Massan valkaisu.....	13
3	Magnesiumsulfaatti.....	15
3.1	Metallien vaikutus valkaisuissa.....	15
3.2	Magnesiumin vaikutus valkaisuissa.....	17
4	Kokeellinen osa.....	18
4.1	Imatran sellutehdas.....	18
4.2	MgSO ₄ – koeajot Valkaisu 4:llä.....	18
4.2.1	Koeajosuunnitelma.....	19
4.2.2	Analyysit.....	19
4.3	Tulosten tarkastelu.....	21
4.3.1	Vetyperoksidi jäännös.....	21
4.3.2	Viskositeetti.....	23
4.3.3	ISO vaaleus.....	24
4.3.4	Metallimääritykset.....	26
4.3.5	Tilastollinen analyysi.....	28
4.4	kustannuslaskenta.....	34
4.5	Yhteenveto.....	35
	Kuvat.....	36
	Taulukot.....	36
	Lähteet.....	36

Liitteet

- Liite 1 Valkaisu 4 prosessin arvot
- Liite 2 Viskositeetti valkaisu syötössä ja D2-vaiheen jälkeen
- Liite 3 Vaaleus valkaisu vaiheittain
- Liite 4 Vetyperoksidi jäännös
- Liite 5 Massan ISO-vaaleus
- Liite 6 Peroksidipitoisuuden määrittäminen

1 Johdanto

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin magnesiumsulfaatin vaikutusta mäntysellun valkaisussa. Opinnäytetyö tehtiin Stora Enson Imatran Sellutehtaalla kuitulinja 2:lla. Työn tavoitteena oli optimoida Kuitulinja 2 valkaisun EP-vaiheen kemikaaliannokset $MgSO_4$:n ja H_2O_2 :n osalta

Kirjallisessa osassa käydään läpi sellun valmistusta, valkaisua sekä magnesiumin vaikutusta valkaisun reaktioihin. Kirjallisen osan alussa keskitytään sulfaattisellun valmistukseen ja loppuosa keskittyy magnesiumsulfaatin ominaisuuksiin ja sen vaikutuksiin valkaisussa. Sellun valmistuksessa keskitytään jatkuvatoimiseen keittoon.

Tutkimusosassa käydään läpi Imatran sellutehtaan prosessia, koeajo suunnitelmaa sekä analyysjä joita käytettiin työn aikana. Tulosten tarkastelussa eri koeajojen tuloksia verrataan alkuperäisen ajomallilla toteutettuihin referenssi koeajoihin. Tuloksia tarkastellaan myös tilastollisilla menetelmillä, joiden avulla valitaan uusi ajomalli. Uudella ajomallilla suoritetaan konfirmaatio koeajo, jota verrataan referenssiiviikkoihin. Koeajojen vertailussa painotetaan kemikaalikustannusten pienenemistä.

2 Sulfaattiselluprosessi

Sulfaattisellun valmistus perustuu hakkeen keittämiseen lipeässä, jolloin kuituja toisiinsa liimaava ligniini liukenee ja pilkkoutuu keittolipeään. Ligniinin liuetessa kuidut irtoavat toisistaan ja hakkeesta tulee kuitumassaa eli sellua. Keiton jälkeen sellu on ruskeaa, koska siinä on vielä ligniiniä jäljellä. Keittoa jatkamalla ligniinin pilkkoutuminen jatkuu mutta se hidastuu ja samalla hiilihydraattien pilkkoutumien kiihtyy. Hiilihydraattien pilkkoutuminen johtaa massan lujouden heikkenemiseen sekä saannon pienenemiseen. (Seppälä, Klemetti, Kortelainen, Lyytikäinen, Siitonen & Sironen 2005, 81.)

Keitetystä sellusta erotetaan käytetty keittoliuos sekä pilkkoutunut ligniini vastavirtapesulla. Keitetty massa sisältää myös keittymätöntä ainesta kuten oksakoh-tia, kuorta, haketta sekä muita kiinteitä aineita. Kiinteä aines erotetaan muusta massasta sihdeillä. Pesussa käytettyä nestettä pyritään käyttämään uudelleen regeneroimalla alkaliset yhdisteet tehtaan voimalaitoksella. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 15.)

Pestyä sellua voidaan käyttää sellaisenaan valkaisuamattoman paperin tai kartongin valmistukseen korkea laatuisiin lopputuotteisiin sellu valkaistaan. Valkaisu on puhdistusprosessi, jossa värillisiä yhdisteitä poistetaan tai muokataan niin, että ne menettävät valoa absorboivia ominaisuuksiaan. Valkaisussa myös pyritään puhdistamaan massaa kiinteistä roskista, sekä tekemään massata hygieenisempää kemiallisesti. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 15.)

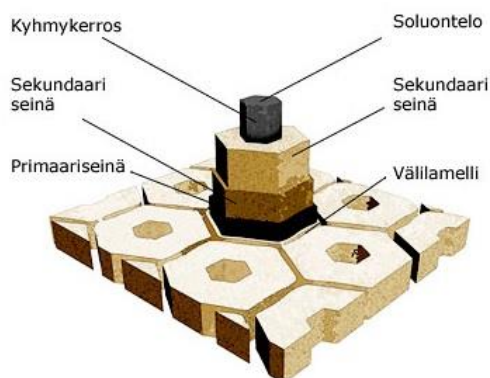
Sellutehtailla, joissa on integroitu paperikone, tai kartonkikone, sellu pumpataan suoraan jauhatusosastolle. Sellu voidaan myös kuivata kuivauskoneella, joka muistuttaa paperi- ja kartonkikoneita. Kuivauksessa pyritään saavuttamaan 90 %:n kuiva-ainepitoisuus. Kuljetuksessa turha kosteus lisää kustannuksia sekä mahdollistaa mikrobien toiminnan sellussa. (Seppälä ym 2005, 138.)

2.1 Puun kuidut

Paperi- ja selluteollisuudelle tärkeimmät puun kuidut eli putkisolut sijaitsevat puiden rungoissa. Puut kasvattavat putkisoluja jälsikerroksestaan (lat. cambium), joka sijaitsee puuaineksen ja nilan välissä. Puuaineksen on muodostunut mannosta eli pintapuusta ja sydänpuusta. Manto on elävää solukkoa, jolla puu kuljettaa vettä. Sydänpuu on kuollutta solukkoa, jonka tarkoitus on antaa tukea. Nilakerros (lat. phloem) on elävää solukkoa, jonka tarkoitus on kuljettaa ravinteita juurilta lehdille. Puun kuori eli kaarna antaa suojaa ulkoisia vahinkoja vastaan. (Biermann 1996, 14; Saranpää 2005.)

Puunkuitujen kokoon vaikuttaa puulaji, kasvuympäristö, puun ikä sekä kasvuajankohta. Suomalaisen männyn kuidun pituus on 3 mm ja leveys 33 µm. Suomalaisen koivun kuidun pituus on 1,1 mm ja leveys 23 µm. Kasvukauden alussa muodostuneet solut ovat kookkaita ja ohutseinäisiä. Tätä kasvustoa kutsutaan kevätpuuksi. Kasvukauden lopulla muodostuneet solut ovat pienempiä sekä paksuseinäisiä. Tätä kasvustoa kutsutaan kesäpuuksi. Pohjoiset puulajit ovat tiheämpiä kuin etelän puut, mutta ne kasvavat myös hitaammin. (Bierman 1996, 14–15; Gullichsen & Fogelholm 2000, 20; Seppälä ym. 2005, 78.)

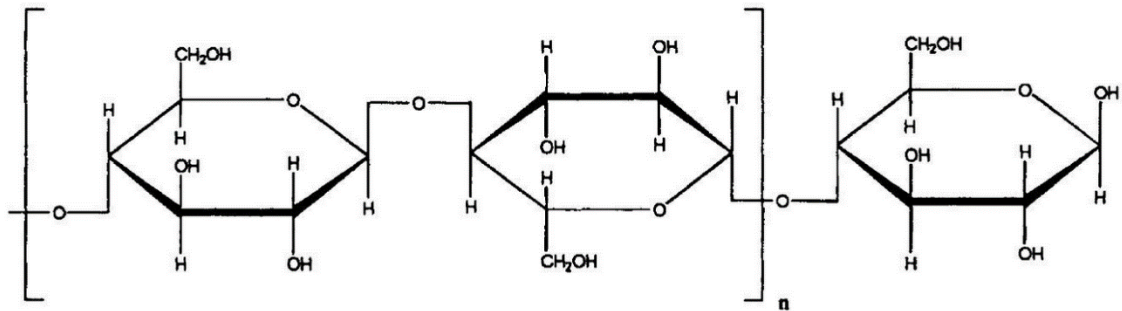
Puusolun seinämä muodostuu useista erilaisista kerroksista kuvan 1 mukaisesti. Uloimmaisena kerroksena on välilamelli, joka muodostuu pääasiassa ligniinistä. Välilamelli ei ole osa solua, vaan se liimaa solut toisiinsa kiinni.



Kuva 1 Puusolun seinämän kerrokset Pro Puu ry 2012.

Soluseinämä voidaan jakaa kahteen pääkerrokseen primääriseen ja sekundaariseen seinään. Primääriseinä on ohut ja se muodostuu mikrofibrilleistä

jotka ovat sekoittuneet hajanaisesti amorfiseen väliaineeseen. Mikrofiibrillit ovat ohuita säikeitä jotka muodostuvat selluloosamolekyyleistä. Kuva 2 esittää selluloosa ketjua. Amorfinen aine seinämissä muodostuu hemiselluloosasta sekä ligniinistä. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 21; Pro Puu ry 2012.)



Kuva 2 Selluloosa ketju Jones ym. 1999, 242.

Sekundaariseinämiä voidaan jakaa vielä kolmeen erilaiseen seinämään. Sekundaariset seinämät koostuvat pääasiassa mikrofiibrilleistä, joten amorfisen aineen osuus on huomattavasti pienempi. Sekundaarikerroksia erottaa toisistaan mikrofiibrillien suuntautuminen sekä määrä. Sekundaarisesta kerroksista keskimäinen kerros on paksuin ja se sisältää eniten ligniiniä selluloosaa ja hemiselluloosaa. Kyhmykerros peittää soluontelon pintaa ja siitä tiedetään hyvin vähän. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 21; Pro Puu ry 2012.)

2.2 Haketus

Sulfaattisellun valmistuksessa hakkeen koko vaikuttaa keittokemikaalien imeytymiseen. Keittokemikaalit eivät pääse imeytymään koko puun sisään, jos hakkeen koko on liian suuri. Huonosti imeytyneessä hakkeessa keittokemikaalit eivät pääse liuottamaan ligniiniä. Tämä lisää massan roskaisuutta ja tikkupitoisuutta. (Biermann 1996, 21; Seppälä ym. 2005, 30.)

Hakepalaan imeytyvät keittokemikaalit joko tunkeutuvat hakkeeseen tai diffusoituvat. Diffuusiolla molekyylit pyrkivät siirtymään väkevämmästä liuksesta laimeampaan ja näin tasoittamaan väkevyyseron. Eli hakkeen laimeampi kemikaalipitoisuus pyrkii tasoittumaan keittokemikaalien kanssa samanlaiseen tilaan. (Seppälä ym. 2005, 31; Solunetti 2006 diffuusio.)

Prosessina haketus alkaa puun kuorinnalla. Puun kuori sisältää hyvin vähän käyttökelpoisia kuituja sekä se lisää keittokemikaalien kulutusta. Yleisin kuorintatapa on mekaaninen kuorinta. Mekaanisessa kuorinnassa käytetään yleensä rumpukuorintaa, jossa rungot hankaavat toisiaan sekä rumpun pintaa vasten murtaen samalla kuorta. Kuorta voidaan irrottaa myös hydraulisesti käyttämällä korkeapaineisia vesisuihkuja. Hydraulisilla menetelmillä käytetty vesi pitää puhdistaa ennen sen päästämistä takaisin vesistöön. Irronnut kuori poistuu rumpussa olevista rei'istä. Poistettua kuorta voidaan käyttää polttoaineena. (Seppälä ym. 2005, 24.)

Hakkeen valmistuksessa yleisin hakkutyyppe on kiekkohakku. Kiekkohakussa terät on kiinnitetty isoon teräkiekkoon, jota pyörittää yksi tai useampi sähkömoottori. Teräkiekon asento vaikuttaa puun syöttötapaan. Vaakasyöttöisissä hakuissa teräkiekko on pystyssä ja puu syötetään halutussa kulmassa teriä vasten oikeanlaisen lastun saamiseksi. Pystysyöttöisissä hakuissa teräkiekko on poikittain. (Biermann 1996, 26; Seppälä ym. 2005, 31.)

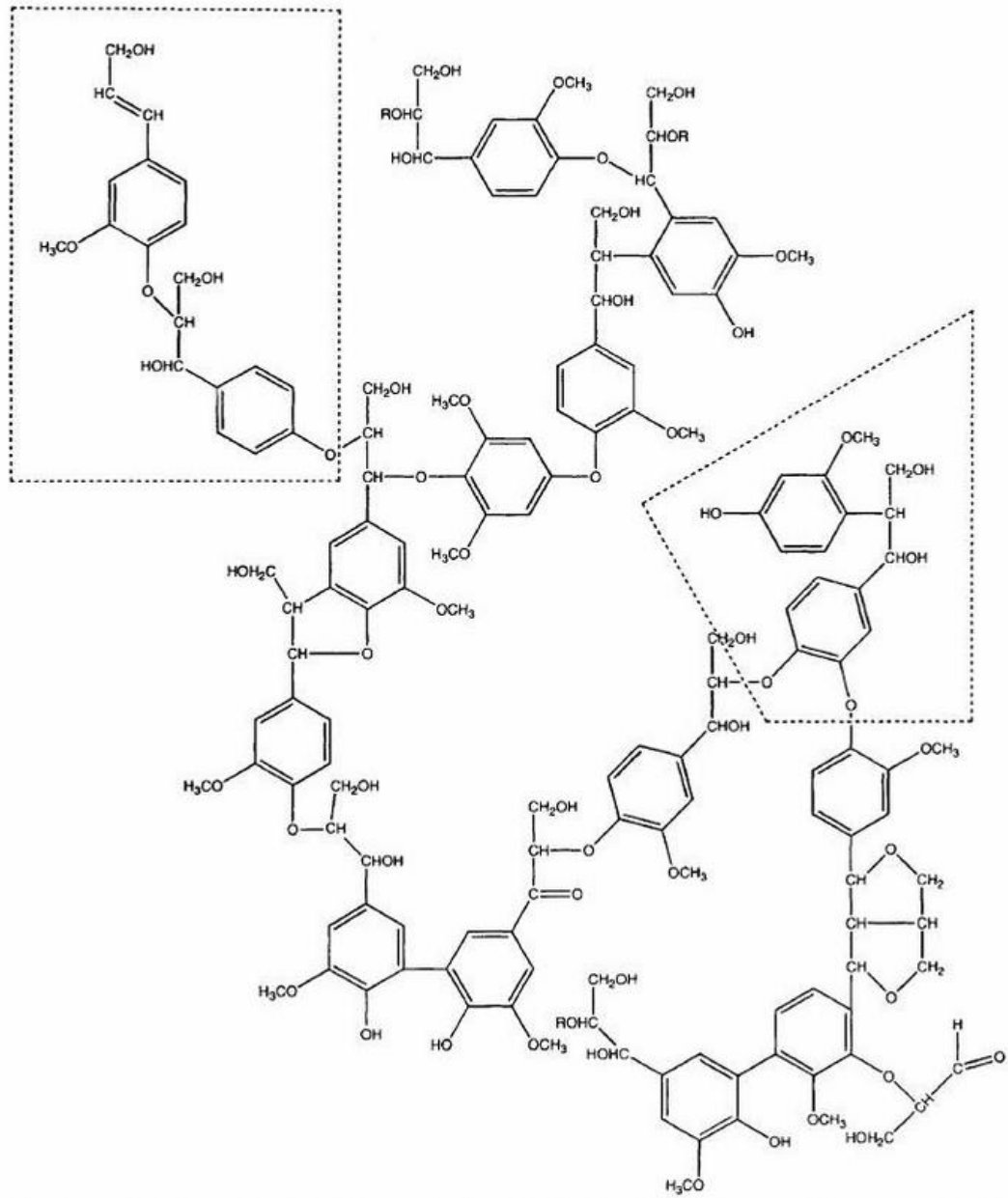
Haketuksen jälkeen syntynyt hake lajitellaan, jotta keittoon menisi mahdollisimman tasalaatuisia paloja. Aikaisemmin haketta seulottiin tasoseuloilla, joissa oli kolme reikälevyä, joiden silmäkoko on erilainen. 1970-luvulla huomattiin, että hakkeen pituudella ja leveydellä ei ole niin suurta merkitystä kuin hakkeen paksuudella. Tästä syystä tehtaat siirtyivät kiekkolajittimiin, joissa useilla akseleilla on useita kiekkoja, jotka pyörivät samaan suuntaan. Kiekkojen ja akselien välissä olevat reiät päästävät oikean kokoisen hakkeen läpi ja pyörivä liike kuljettaa liian suuren hakkeen rejektiin. Rejekti menee joko murskaimelle tai tikkuhakulle. (Biermann 1996, 26; Seppälä ym. 2005, 35.)

Haketta varastoidaan tehtailla hakekasoilla. Tehtailla pyritään siihen, että hake ei joutuisi olemaan varastossa liian kauan, jotta erilaisten hajottajaeliöiden toiminta hakkeessa olisi mahdollisimman vähäistä. Erilaiset hajottaja sienet sekä ajan kuluessa tapahtuva uuteaineiden haihtuminen pienentää hakkeesta saatavaa saantoa. Hakekasoja puretaan alapäin ruuvipurkaimilla. (Seppälä ym. 2005, 35.)

2.3 Sulfaattikeitto

Keiton tarkoitus on irrottaa kemiallisesti kuituja toisistaan liuottamalla niitä sitovaa ligniiniä. Muutokset olosuhteissa vaikuttavat saantoon ja sellun laatuun. Erilaisissa keittimissä periaate on sama. Haketta käsitellään keittokemikaaleilla korkeassa paineessa sekä lämpötilassa. Ligniini alkaa liueta kuiduista 140 °C lämpötilassa. Nämä olosuhteet pyritään pitämään samalaisena jokaiselle yksittäiselle hakkeenpalalle. Havu- ja lehtipuut keitetään erikseen erilaisen kemiallisen koostumuksen takia. Ennen keittoa hakkeen sisältä poistetaan ilma syrjäyttämällä se höyryllä, joka taas syrjäytetään keittokemikaaleilla ennen keitintä. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 28.)

Ligniini muodostaa monimutkaisen polymeerin aromaattisista hiilivedyistä kuten voidaan nähdä kuvasta 3. Näitä aromaattisia hiilivetyjä ovat kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi sekä sinapyylialkoholi. Ligniini sitoo kuituja toisiinsa ja se pehmenee 130-150°C asteen lämpötilassa. Massan vaaleuteen vaikuttaa eniten jäljelle jääneen ligniinin määrä. (Biermann 1996, 36.)



Kuva 3 Ligniini-molekyylit Jones ym. 1999, 241.

Keitossa kuituihin jäänyttä ligniinin määrää selitetään kappaluvulla. Kappaluku määritetään gramman kuivamassaa 10 Min aikana kuluttaman 0,1 M hapotetun kaliumpermangnaattiliuoksen mukaan. Mitä pienempi kappaluku, sitä vähemmän massassa on ligniiniä jäljellä. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 34.)

Keittoliemessä eli valkolipeässä vaikuttavia aineita ovat NaOH, Na₂S, Na₂CO₄, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, ja Na₂SO₃. Näistä aktiivisimpia ovat NaOH sekä Na₂S. Keitossa tärkeitä vaikuttavia tekijöitä ovat alkali-puusuuhde, puu-nestesuhde, sulfiditeetti, keittoaika ja lämpötila. Alkali-puusuhteella tarkoitetaan valkolipeän suh-

detta kuivaan puuhun. Alhaisella alkalisuhteella puussa olevat kuidut eivät irtoa ja liian korkealla alkalisuhteella puusta saatava kuitu saanto kärsii. Puunestesuhteella tarkoitetaan puun ja keittimissä olevan nesteen suhdetta, joka on erilainen erityyppisillä keittimillä. Jatkuvatoimisilla keittimillä suhde on yleensä noin 1:3,5. Sulfiditeetilla tarkoitetaan valkolipeässä olevan natriumsulfidin määrää. Natriumsulfidi suojaa kuituja sekä lisää ligniinin reagoimista. Korkea sulfiditeetti lisää hajukaasujen eli rikiyhdisteiden muodostumista. (Seppälä ym. 2005, 75.)

Kappalukua ei voida pienentää keitolla alhaisiin lukuihin aiheuttamatta merkittävää laskua massan saannolle. Tästä syystä keitto pysäytetään haluttuun pisteeseen ja kappaluvun alentaminen jatketaan happidelignifioinnilla, joka säästää saantoa paremmin kuin keitto. Happidelignifiointi suoritetaan keiton jälkeen, kun massa on pesty keittokemikaaleista. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 138; Seppälä ym. 2005, 98.)

Happidelignifioinnissa massa pumpataan paineelliseen reaktoriin alkalisisissa olosuhteissa ja korkeassa lämpötilassa hapen kanssa. Normaalitilassa happi on heikosti hapettava kemikaali mutta korkeassa lämpötilassa ja alkalisisessa ympäristössä hapetusteho kasvaa huomattavasti. Reaktorissa happi reagoi massan kanssa ja muodostaa happiradikaaleja, jotka hajottavat ligniiniä sekä selluloosaa. Selluloosaa voidaan suojata lisäämällä prosessiin magnesiumia. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 138; Shand 2006, 227.)

2.4 Massan pesu ja lajittelu

Keiton jälkeen massa pitää pestä siihen käytetyistä kemikaaleista eli mustalipeästä. Pesussa käytetään vettä vastavirtapesuna. Vastavirtapesussa puhtaamman pesun likavesiä käytetään likaisemman massan pesuvedenä, ja näin pystytään vähentämään käytetyn veden määrää. Liika pesu heikentää mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta mikä pienentää mustalipeän poltosta saatavan energian hyötysuhdetta. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 108.)

Lajittelussa massan seasta erotellaan kuituuntumattomat tikut ja oksat, erilaiset kiinteät roskat sekä kivet ja hiekka. Lajittelussa käytetään erilaisia erottimia, joista tyypillisimpiä ovat paine-erottimet. Hyvin toisistaan eroavat kuidut pääse-

vät kulkemaan sihdin läpi mutta roskat, jotka eivät mahdu läpi erottuvat massan seasta. Lajittelussa käytetään yleensä porrastettua lajittelua jossa ensimmäisen erottimen rejekti on toisen lajittimen syöte. Toisen portaan hyväksytyt jae eli aksepti syötetään takaisin ensimmäisen portaan syöttöön. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 124; Seppälä ym. 2005, 116.)

2.5 Massan valkaisu

Tässä luvussa keskitytään lähinnä ECF-valkaisuun Kaukopään sellutehtaan valkaisun takia.

Valkaisussa tarkoituksena on poistaa ligniiniä ja muita värillisiä aineita, joita kutsutaan kromaforeiksi, siten että massasta tulee vaaleampaa. Kemialliset sellut valkaistaan yleensä ligniiniä poistavilla menetelmillä ja mekaaniset massa ligniiniä säätävillä menetelmillä. Massan käyttökohde määrää tarvittavan vaaleuden ja puhtauden. (Metlas 1991, 13)

Valkaisu tapahtuu syöttämällä kemikaalit massan sekaan putkisekoittimilla, jonka jälkeen massa pumpataan yleensä ylhäältä purkaviin reaktoritorneihin. Tornin jälkeen massa pestään pesureilla. Tornien ja pesureiden olosuhteita seurataan jatkuvasti tasalaatuisen valkaisun saavuttamiseksi. (Seppälä ym. 2005, 128.)

Valkaisussa tärkeää on kemikaalien selektiivisyys. Voimakkaimmat hapettimet tai pelkistimet eivät sovellu valkaisukemikaaleiksi niiden huonon selektiivisyyden takia. Selektiivisyydellä tarkoitetaan kemikaalien taipumusta reagoida ensin tietynlaisten kemikaalien ja yhdisteiden kanssa. Valkaisussa on tärkeää, että kemikaalit reagoivat ensin jäljellä olevan ligniinin kanssa eivätkä kuiduissa olevan selluloosan kanssa. (Singh 1979,16; Gullichsen & Fogelholm 2000, 139.)

Ennen valkaisussa käytettiin kloorikaasua valkaisukemikaalina, mutta tiukentuneiden ympäristö- sekä työturvallisuuslakien takia kloori on menettänyt suosionsa kehittyneissä maissa. Nykyään valkaisu tapahtuu joko TCF-(Total Chlorine Free) tai ECF-(Elemental Chlorine Free) menetelmillä. TCF-menetelmillä valkaisussa ei käytetä klooria missään sen mahdollisissa muodoissa tai yhdisteinä. ECF-menetelmillä klooria ei voida käyttää vapaana kaasuna, mutta se voi olla

turvallisempina yhdisteinä kuten esimerkiksi klooridioksidina. TCF-menetelmillä tuotetut massat ovat huomattavasti kalliimpia verrattuna ECF-menetelmillä tuotettuihin massoihin. (Seppälä ym. 2005, 123; Suess 2010, 45.)

ECF-menetelmissä yleisimpiä käytettyjä valkaisukemikaaleja ovat klooridioksidi, vetyperoksidi, natriumhydroksidi sekä happikaasu. Valkaisu tapahtuu vaiheissa, koska massan vaalentamista ja tehokasta ligniinin poistoa ei voida tehdä yhdessä vaiheessa. Klooridioksidivaiheet vaativat happamat olosuhteet kunnolliseen hapetusreaktioon. Klooridioksidivaiheiden jälkeen alkalisissa vaiheissa erotetaan hapettuneet yhdisteet, ja mahdollisesti valkaistaan massaa peroksidilla ja/tai hapella. Happamissa vaiheissa poistuu myös siirtymämetalleja kuten rautaa mangaania ja kuparia. (Seppälä ym. 2005, 122; Suess H.U. 2010, 45,54.)

Valkaisun vaiheinen toteutus voidaan tehdä monella eri tavalla. ECF-menetelmän valkaisuusekvenssin lyhenteet voidaan nähdä taulukosta 1. Ennen 1980-lukua korkeaan vaaleuteen tarvittiin jopa seitsemän vaihetta. Nykyään valkaisun vaiheiden määrä on saatu pienennettyä neljästä viiteen vaiheeseen. Yleinen valkaisuusekvenssi nykyään on D-EO-D-E-D tai D-EO-D-D. Happivaiheita voidaan myös korvata tai tehostaa peroksidilla. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 156; Seppälä ym. 2005; 124; Suess 2010, 46.)

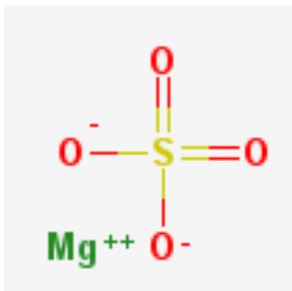
Taulukko 1 Valkaisukemikaalien ominaisuuksia

Nimi	Kemiallinenkaava	Prosessi merkki	Vaikutus				
Kloori	Cl ₂	C	Hapettaa ja klooraa ligniiniä				
Hypokloriitti	NaOCl	H	Hapettaa, valkaisee ja liukoistaa ligniiniä				
Klooridioksidi	ClO ₂	D	Hapettaa, valkaisee, liukoistaa ligniiniä				
Happi	O ₂	O	Hapettaa ja liukoistaa ligniiniä				
Vetyperoksidi	H ₂ O ₂	P	Hapettaa ja valkaisee ligniiniä				
Otsoni	O ₃	Z	Hapettaa, valkaisee, liukoistaa ligniiniä				
Natriumbisulfiitti	Na ₂ S ₂ O ₄	Y	Pelkistää ja valkaisee ligniiniä				
Entsyymit	-	X	Katalysoi xyylanin hyrdolyysiä, liukoistaa ligniiniä				
Natriumhydroksidi	NaOH	E	Hydrolisoi klooraantunutta ligniiniä ja liukoistaa ligniiniä				

Massan valkaisussa käytettyä vettä ei voi laskea sellaisenaan vesistöön sen kemiallisen sisältönsä takia, eikä sitä voi käyttää valkaisemattoman massan pesuun. Tämän takia sellutehtailla on oma vedenpuhdistuslaitoksensa, jossa käytetään kemiallista neutralointia sekä biologista puhdistusta. (Seppälä ym. 2005, 171.)

3 Magnesiumsulfaatti

Magnesiumsulfaatti on suola, joka muodostuu magnesiumista, rikistä ja hapesta. Sen moolimassa on 120,3676 g/mol ja se hajoaa 1124 °C asteessa. Magnesiumsulfaatti voi esiintyä värittöminä kristalleina tai vaaleana jauheena. Magnesiumsulfaatti liukenee myös hyvin veteen ionisidoksensa takia, joka voidaan nähdä kuvasta 2. Liuetessaan se muodostaa kationisen magnesiumionin ja anionisen sulfaatti ionin. Magnesium kuuluu maa-alkalimetallien ryhmään. Palaessaan magnesiumsulfaatti muodostaa magnesiumoksidaa sekä rikkioksidaa. Muita käytettyjä nimiä ovat Epsomsuola sekä karvassuola. Magnesium ei ole välittömästi myrkyllinen ihmisille ja sillä on laksatiivisia vaikutuksia nieltynä pieniä määriä. (National Center for Biotechnology Information. 2009.)



Kuva 4 Magnesiumsulfaatin rakenne National Center for Biotechnology Information 2009.

Magnesiumsulfaattia käytetään magnesiumin lähteenä teollisissa prosesseissa. Magnesium on maa-alkalimetalli, joka pelkistyy helposti happamissa olosuhteissa. Alkalisissa olosuhteissa metallit saostuvat sulfaateiksi, karbonaateiksi sekä hydroksideiksi. Alkalisissa olosuhteissa sulfidit ovat heikosti liukenevia. Maa-alkalimetallit, kuten magnesium, saostuvat yleensä karbonaateiksi tai hydroksideiksi. (Suess 2010, 54.)

3.1 Metallien vaikutus valkaisuksessa

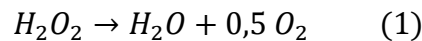
Puu sisältää raskasmetalleja, joita on kerääntynyt maaperästä hivenaineina tai ylimääräisenä aineksena veden mukana. Yleisimpiä haitallisia metalleja ovat rauta, kupari, koboltti sekä mangaani. Raskasmetallit vaikuttavat valkaisu-kemikaalien reaktioihin. Happivaiheessa raskasmetallit katalysoivat peroksidin hajoamista, haitallisten happiradikaalien muodostumista sekä edistävät jälkikeller-

tymistä muodostamalla värillisiä fenolikomplekseja ligniinin kanssa. (Biermann 55,124; Suess 2010, 131.)

Metallien vaikutuksia voidaan myös vähentää happamalla pesuvaiheella. Happamassa pesussa metallit liukenevat pesuveteen, mutta sen käyttö on vähentynyt sen vaatiman pesuveden määrän ja pesun jäteveden neutraloinnin takia. (Suess 2010, 55.)

3.1.1 Vetyperoksidi

Vetyperoksidi on kirkas väritön neste, jota voidaan sekoittaa veteen ilman reaktiota. Vetyperoksidi muodostuu kahdesta happi sekä vetyatomista. Vetyperoksidi on myös voimakas hapetin, joka hajoaa helposti kaasumaiseksi vedeksi ja hapeksi epäpuhtauksien, pH:n sekä lämpötilan vaikutuksesta kaavan 1 mukaisesti.

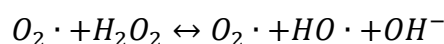
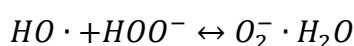
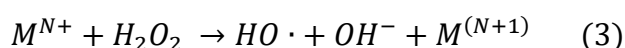


Epäpuhtauksia ovat orgaaniset yhdisteet sekä siirtymämetallit. Kaasuuntuminen aiheuttaa säilytyksessä painetta säiliön sisälle, joka tulee huomioida. Hapen takia kaasuseokset voivat syttyä helpommin vaikka normaalitilassa olisivatkin syttymättömiä. Vesiliuokset joiden vetyperoksidi massaprosentti on suurempi kuin 40 % ovat räjähdysalttiita orgaanisten yhdisteiden kanssa. Teollisuudessa yleinen käytetty liuos on 50 % vettä sekä vetyperoksidia. (Jones, Clark & Braithwaite 1999, 21.)

Alkalisissa olosuhteissa vetyperoksidi reagoi hydroksyyli ionin (OH^-) kanssa muodostaen perhydroksyyli anionin (HOO^-) kaavan 2 reaktion mukaisesti



Perhydroksyylianioni on vetyperoksidin käytössä haluttu valkaiseva kemikaali. Vetyperoksidin hajoaminen siirtymämetallin katalysoimana voidaan kirjoittaa reaktioyhtälönä kaavan 3 mukaan.

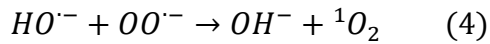


Hydroksyyliiradikaali ($OH \cdot$) on huonosti selektiivinen ja aiheuttaa selluloosa ketjujen katkeamista vedyn eliminaatioreaktiolla. (Gullichsen & Fogelholm 2000, 203; Suess 2010, 55.)

3.2 Magnesiumin vaikutus valkaisuissa

1960-luvulla Robert et al huomasi magnesiuminsuolojen lisäyksen suojaavan polysakkarideja happidelignifioinnin aikana. Reaktion oletetaan tapahtuvan karbonaattien välisellä reaktiolla, jossa magnesiumkarbonaatti saostuu siirtymämetallien kanssa estäen niiden reagoimisen hapen kanssa. Robertin mukaan kuituja suojaava reaktio saadaan aikaiseksi 0,5–1 % massa konsentraatiolla sellun painoa kohden. (Robert, Martin-Borret & Traynard 1964.)

Peroksidivaiheessa magnesiumkompleksi estää siirtymämetallien katalysoimaa peroksidin hajoamista hydroksyyliiradikaaleiksi. Hydroksyyliiradikaalit voivat jatkaa reaktioitaan ja muodostaa hapen kanssa vielä huonommin selektiivisiä radikaaleja kuten kaavassa 4 olevia oksyyliiradikaaleja. Lisäksi magnesiumionit muodostavat alkalisissa olosuhteissa magnesiumhydroksidia, joka liukenee heikosti veteen. Metallihydroksidit, jotka ovat heikompi liukoisia veteen kuin magnesiumhydroksidi, saostuvat prosessissa. Saostuneet metallit voidaan erottaa massasta pesuilla. (Thakore, Oei, Ringrose, Gibson. & Wajer 2005, 47; Suess 2010, 55.)



4 Kokeellinen osa

Tämän opinnäytetyön kokeellinen osa suoritettiin Stora Enson Imatran tehtaiden sellutehtaalla Kuitulinja 2:n valkaisuilla. Kokeellinen osa alkoi 12.2.2015 ja loppui 8.4.2015.

4.1 Imatran sellutehdas

Imatran tehtaat koostuvat kahdesta yksiköstä, jotka ovat Kaukopää ja Tainion koski. Kaukopään sellutehtaalla on kaksi kuitulinjaa, joista Kuitulinja 2 tuottaa valkaistua havusellua ja Kuitulinja 3 tuottaa valkaistua koivusellua. Yhteensä kuitulinjat tuottavat 900 000 tonnia sellua vuodessa loppukäyttäjille ja vientiin. Yhteensä Imatran tehtaat tuottavat 1 095 000 tonnia paperia ja kartonkia vuodessa. Alueella on myös päällystystehdas, CTMP-laitos, voimalaitos, vedenpuhdistamo sekä puunkäsittelylaitos. (Imatran tehtaat 2015, 28.1.2015)

4.2 MgSO₄ – koeajot Valkaisu 4:llä

Magnesiumsulfaatin käyttämiseen Kuitulinja 2:lla päädyttiin aikaisempien vuonna 2011 tehtyjen koeajojen tulosten perusteella, joissa oli havaittu ClO₂-säästöjä ja sellun viskositeetin parantumista. Koeajojen perusteella päätettiin rakentaa kiinteä linja, joka haarautuu olemassa olevasta linjasta D0-suotimelle.

Valkaisu4:n prosessin vaiheet ovat D0-EP-D1-E2-D2. Koeajojen aikana valkaisuun syöttökapan haluttiin olevan 20. Syöttökappaan vaikuttavat keittimen ja happivalkaisuun toiminta. Valkaisuvaiheiden tornireaktoreiden lämpötilaa nostettiin 69 °C asteesta 70 °C asteeseen. Lämpötilan nosto suoritettiin lämmittämällä massaa höyryllä. Välikapan haluttiin olevan 6 ja D1-tornin jälkeisen vaaleuden 74 %. Klooridioksidi annoksia pidettiin tietokonesäädöllä mutta vuoroille annettiin ohje käyttää operaattorikorjausta, jos tietokonesäätö on liian hidas reagoimaan EP-vaiheen muutoksiin.

Näytteitä otettiin jokaisen valkaisu vaiheen suotimelta sekä ennen torneja suodosnäytteenottimilta. Metallinäytteitä varten otettiin näyte EP-vaiheen suodinaltaasta.

4.2.1 Koeajosuunnitelma

Koeajot tehtiin viikon jaksoissa, jotta koepisteille saataisi riittävästi onlinedataa tutkittavaksi. Prosessin muutoksen jälkeen odotettiin 48 tuntia ennen ensimmäisiä näytteitä. Viikon koepisteillä myös mahdollisten prosessihäiriöiden aiheuttamat ongelmat saadaan minimoitua. Prosessin muutokset tehtiin tiistaisin kello 12:00 Koepisteiden ajankohdat, magnesiumsulfaatti annokset sekä peroksidi annokset ovat taulukossa 2. Viskositeetti näytteitä otettiin torstaisin, perjantaisin sekä maanantaisin. Metallimääritys näytteitä otettiin torstaisin sekä maanantaisin. Vaaleus- ja pH-näytteitä otettiin torstaisin, perjantaisin sekä maanantaisin.

Taulukko 2 Magnesiumsulfaatin koepisteet

Koepiste	Koepisteen ajankohta	MgSO kg/ADt	H2O2 kg/ADt
Referenssi1	12.2. ja 16.2.	0,00	3,00
Koepiste1	17.2.-23.2	1,00	3,00
Koepiste2	24.2.-2.3.	0,65	4,00
Koepiste3	3.3.-9.3.	1,00	5,00
Koepiste4	10.3.-16.3.	0,30	3,00
Koepiste5	17.3.-23.3.	0,30	5,00
Referenssi2	24.3.-30.3.	0,00	3,00
Konfirmaatio	3.4.-8.4.	0,30	5,00

4.2.2 Analyysit

Laboratorioanalyysistä viskositeetti, metalli ja jälkikellertyminen teetettiin Stora Enson Tutkimuskeskuksella. Opinnäytetyöntekijä teki ISO-vaaleuden, peroksidijäännöksen, sekä pH-mittauksen Kuitulinja 3:n päivälaboratoriossa. Käytetyt standardit löytyvät taulukosta 3

Taulukko 3 Analyysien standardit

Analyysi	Standardi
Viskositeetti	ISO 5351
Metallit	ISO 17812:2007
Jälkikellertymä	ISO 5630
Vaaleus	SCAN-C11:75

4.2.2.1 Iso vaaleus

ISO vaaleus eli 457 nm aallonpituuden heijastusluku määritetään valmistamalla massasta näytearkkeja. Ensin määritettiin näytteen kuiva-ainepitoisuus käyttämällä arkkimuottia sekä pikakuivainta. Näytteestä punnittiin 8 g kuivaa massaa kuiva-ainepitoisuuden mukaan. Mitattu massa laimennettiin 2l tilavuuteen tislattulla vedellä. Massan sekaan lisättiin 4 ml EDTA-liuosta ja sen pH säädettiin 4–5,5 välille. Massa jaettiin neljään 0,5l osaan joista tehtiin neljä arkkia. Arkkien annettiin kuivua yön yli peitettynä, jonka jälkeen vaaleus mitattiin laboratorion vaaleus mittarilla. Käytetty työ-ohje löytyy Liitteestä 5

4.2.2.2 Vetyperoksidijäännös

Vetyperoksidipitoisuus mitattiin EP- ja E2-vaiheiden suotimilta sekä torneista otetuista suodosnäytteistä. Erlenmeyer-kolviin mitattiin 100 ml ionivaihdettua vettä, 10 ml 2 mol/l rikkihappoliuosta, 10 ml 10 % Kaliumjodidiliuosta sekä 20 ml näytettä. Lisäksi indikaattorina käytettiin ammoniummolybdaattiliuosta sekä tärkkelystä. Näyte titrattiin 0,1 normaalisella natriumtiosulfaattilla käyttämällä digitaalibyrettiä.

Vetyperoksidin määrä laskettiin kaavalla

$$x = \frac{E * m * V}{a}$$

Jossa

X = vetyperoksidin määrä g/l

E = Vetyperoksidin ekvivalentti paino 34/2 g/ekv eli 17g/ekv

m = titrausliuoksen normalisuus 0,1 N

V = Natriumtiosulfaatin kulutus, ml

a = Näytemäärä, ml

Vetyperoksidijäämää ei lähetetty tutkimuskeskukselle analysoitavaksi, vetyperoksidin nopean hajoamisreaktion takia.

4.2.2.3 PH mittaus

Ph mitattiin laboratorion digitaalisella Ph-mittarilla. Näytteet oli otettu tornien suodosnäyteenottimilta sekä saostimien etualtaista. Ph-mittauksella varmistettiin onlinemittauksen tarkkuutta sekä prosessi olosuhteiden mahdollisia muutoksia. Työn edetessä huomattiin, että Ph ei muuttunut merkittävästi prosessissa, joten päätettiin lopettaa D-vaiheiden Ph mittaus ja keskittyä EP ja E2-vaiheen Ph:n seurantaan.

4.3 Tulosten tarkastelu

Työssä huomattiin, että magnesiumsulfaatin lisäys prosessiin tehostaa vetyperoksidin toimintaa, mikä näkyi korkeampana vetyperoksidijäännöksenä. Muilla analyyseillä magnesiumsulfaatin lisäyksen vaikutusten huomaaminen oli hankalampaa.

Työssä ongelmia aiheuttivat tuotannon muutokset, joiden seurauksena tasaisia ja muutoksettomia ajoja oli hankala saada aikaiseksi. Tuotantoon vaikuttivat myös laiterikot sekä asiakkaiden massan tarve. Eri koepisteiden tulosten tarkasteluun valittiin mahdollisimman tasaisia hetkiä tuotannosta.

Analyysien tuloksia sekä onlinemittauksia tutkittiin myös tilastollisesti Minitab-ohjelmalla.

4.3.1 Vetyperoksidi jäännös

Nollanäytteitä ottaessa huomattiin, että vetyperoksidijäännös EP-vaiheessa on niin pieni, että sitä on hankala titrata luotettavasti. Jo 0,035 ml natriumtiosulfaattia riitti muuttamaan näytteen värittömäksi. Tarkemman titraustuloksen saavuttamiseksi käytettiin laimeampaa 0,01 N natriumtiosulfaattiliuosta. Laimeammalla liuoksella ei kuitenkaan saatu titrattua näytettä värittömäksi edes 100 ml kulu-

tuksella. Vetyperoksidin hajoamisen takia pitkä titrausaika ei ollut mahdollinen. Lopuksi päädyttiin titraamaan kaikki näytteet 0,1 N natriumtiosulfaattiliuoksella.

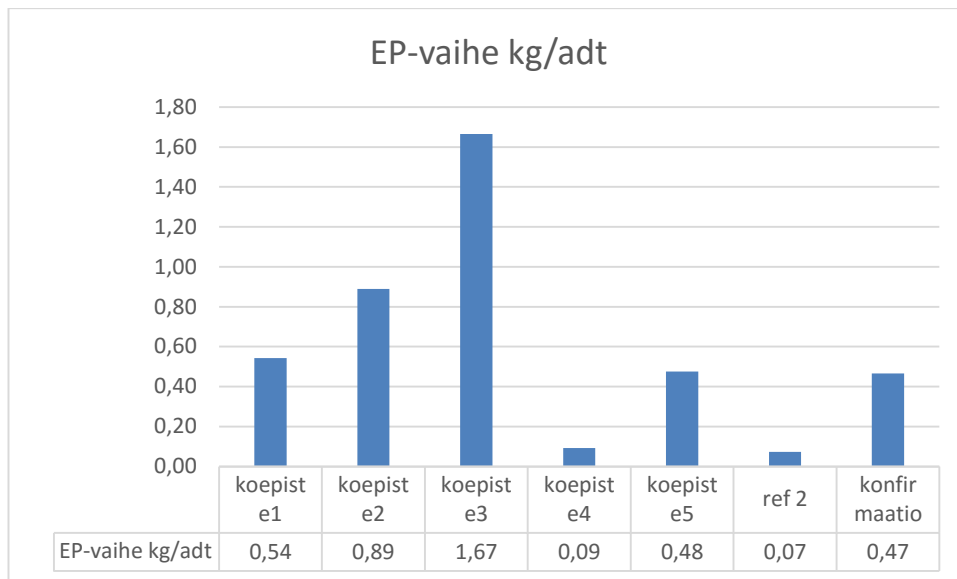
Magnesiumsulfaatin lisäys prosessiin kasvatti vetyperoksidijäännöksen määrää huomattavasti jo koepiste1:llä tehdyissä analyyseissä verrattuna nollanäytteisiin. Natriumtiosulfaatin kulutus koepiste1:n ensimmäisellä näytteellä oli 0,28 ml, kun nollanäytteellä kulutus oli ollut 0,035 ml.

Vetyperoksidijäännöksen kasvu voidaan selittää magnesiumsulfaatin ominaisuudella estää raskasmetallien katalysoimaa peroksidin hajoamisreaktiota. Korkein vetyperoksidijäännös oli koepisteessä 3.

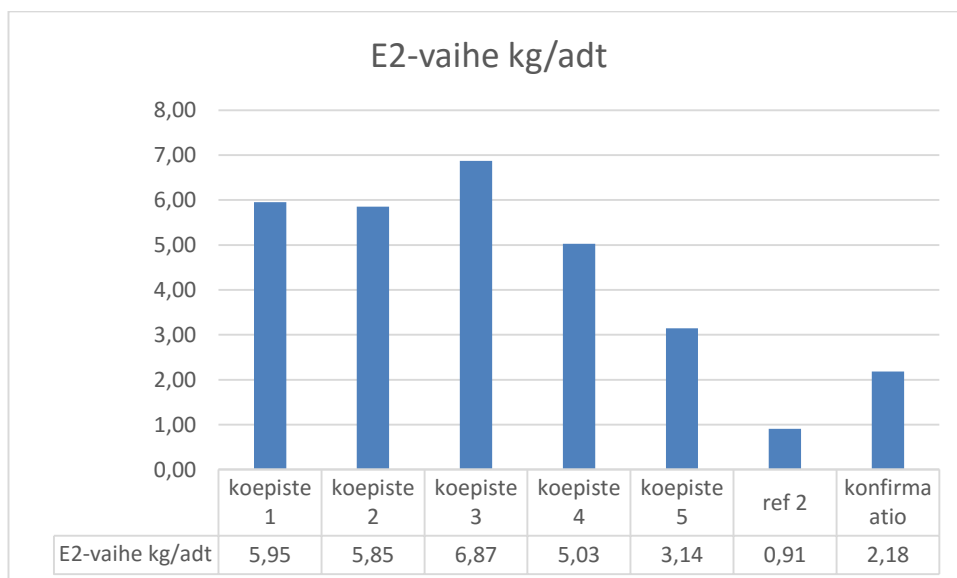
Koepisteessä 3 ja 5 vetyperoksidin jäännökset ovat korkeita koska, vetyperoksidia syötettiin prosessiin 5 kg/ADt. Erot koepisteiden 3 ja 5 välillä voidaan selittää magnesiumsulfaatin annostuksella. Koepiste3:ssa magnesiumsulfaatin annos oli 1 kg/ADt ja koepiste5:ssä magnesiumsulfaatin annos oli vain 0,3 kg/ADt.

Vetyperoksidijäännöstestiä hankaloitti se, että näytteitä ei pystytty ottamaan turvallisesti suoraan reaktoreista vaarantamatta tuotantoa tai näytteenottajaa. Tästä syystä näytteet otettiin rumpusaostimien etualtaista. Etualtaisiin käytetään laimennusvetenä puhtaamman vaiheen suodosvesiä. Suodosvesissä on vielä jäämiä vetyperoksidista sekä magnesiumsulfaatista. E2-vaiheen peroksidianosta laskettiin referenssiviikolle.

Referenssiviikolla huomattiin odotetusti vetyperoksidijäännösten lasku ja nousu konfirmaatioviikolla. Vetyperoksidijäännösten muutokset koepisteittäin voidaan nähdä kuvasta 5 ja 6



Kuva 5 Vetyperoksidijäännös EP

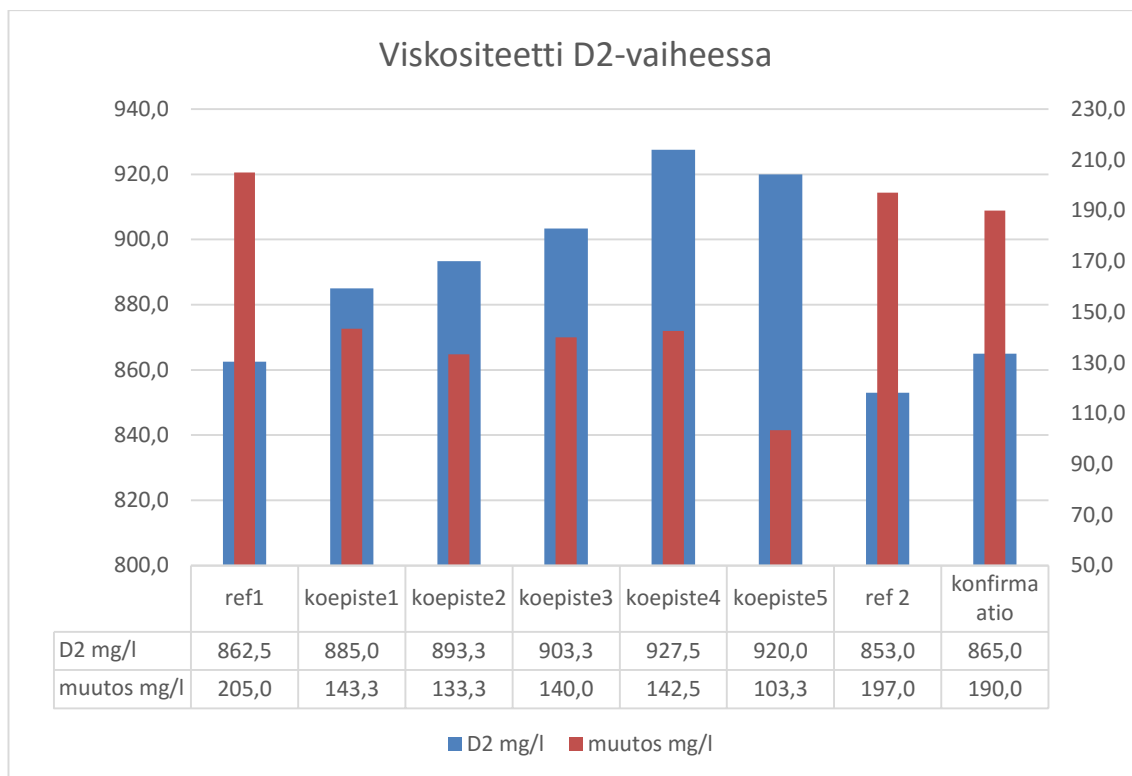


Kuva 6 vetyperoksidijäännös E2-vaiheessa

4.3.2 Viskositeetti

Viskositeetin huomattiin kasvaneen D2-vaiheen näytteissä magnesiumsulfaatin lisäyksen aikana. Kuvassa 7 nähdään D2-vaiheen lopussa oleva viskositeetti sekä muutos verrattuna valkaisuun syöttöön.

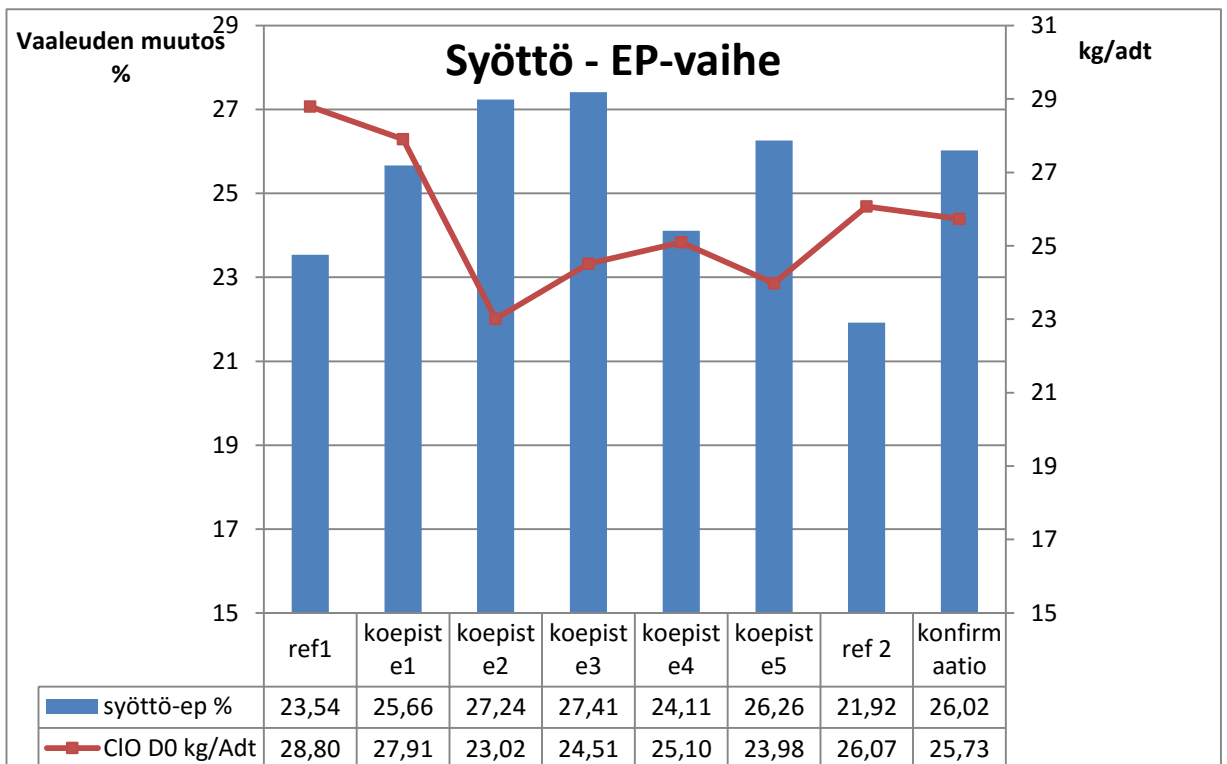
Vertailemalla kuvia 7 ja 8 voidaan huomata magnesiumsulfaatin kuituja säästävä vaikutus. Vaikka vetyperoksidin kulutus kasvaa, ei se aiheuta suurta vaikutusta viskositeettiin.



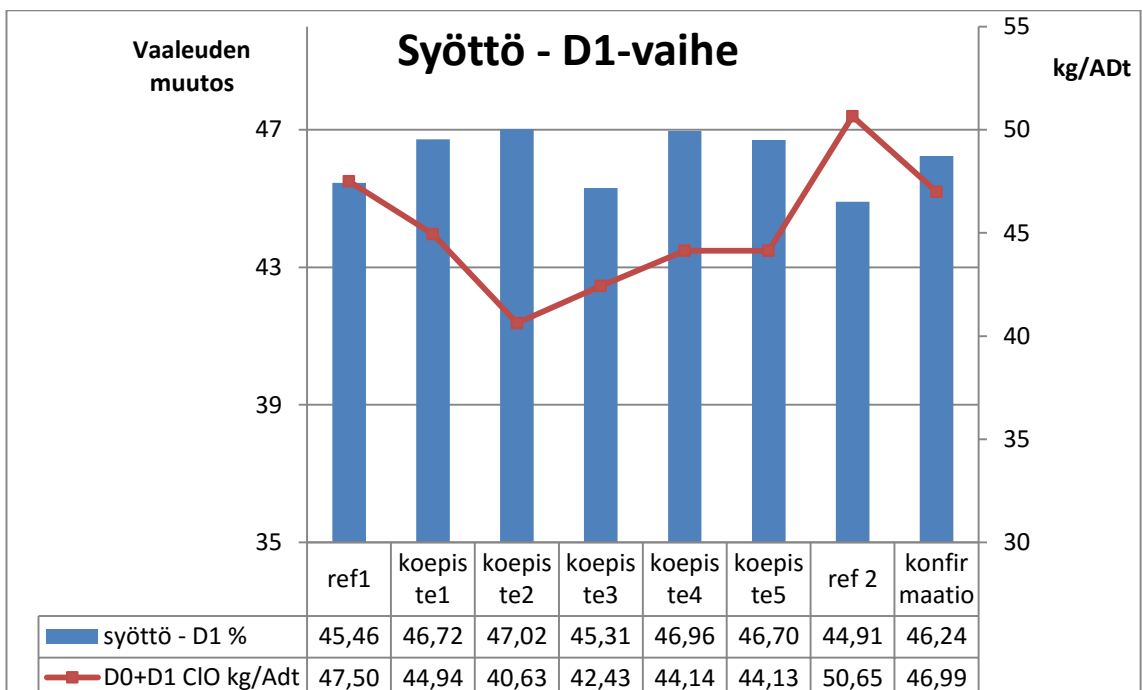
Kuva 7 Viskositeetin muutokset koepisteittäin

4.3.3 ISO-vaaleus

Magnesiumsulfaatin vaikutus vaaleuteen on nähtävissä vaaleuden suurempana muutoksena EP-vaiheessa H₂O₂:n toiminnan tehostuessa. Klooridioksidianoksia ohjataan valkaisun ylätasoon säädöillä, jotka laskevat annokset eri klooridioksidivaiheisiin mm. online-kappojen ja vaaleuksien mukaan. Tällä säädöllä on kuitenkin viive ja rajat, kuinka suurilla muutoksilla se voi tehdä annoksiin. Vetyperoksidiannos EP-vaiheeseen pidettiin vakiona ja sitä vaihdettiin vain eri koepisteissä. E2-vaiheen annos oli tietokoneohjauksella. Referenssiviikolle E2-vaiheen perusannosta pudotettiin. Valkaisun syötön ja EP-vaiheen välinen vaaleuden muutos koepisteiden välillä on selitettävissä kasvavalla vetyperoksidianoksella. Klooridioksidin annos on pienentynyt vaaleuden kehittyessä EP-vaiheessa nopeammin. Samanaikaisesti EP-vaiheen vaaleus on suurempi kuin referensseillä, mikä viittaa vetyperoksidin tekemän valkaisun tehon kasvamiseen. Tämä on nähtävissä kuvista 8 ja 9.



Kuva 8 Vaaleuden muutokset valkaisu syötöstä EP-vaiheen yli ja D0-vaiheen CIO2-annokset eri koepisteissä.



Kuva 9 Vaaleudenmuutos D1-vaiheen yli

4.3.4 Metallimääritykset

Metallien määrittämisessä huomattiin selvästi magnesiumin määrän lisääntymisen EP-vaiheen näytteissä. Metallinäytteistä huomattiin myös, että magnesiumsulfaatti alkoi kumuloitua pesuvesiin, joka voidaan nähdä taulukosta 4.

Taulukko 4 D0-vaiheen metallit

D0-vaihe		Cu mg/kg	Fe mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Mg/Mn moolisuhde
referenssi1	12.2.2015					
	13.2.2015	0,35	4,3	15	0,80	42,4
	16.2.2015	<0,25	5,2	12	0,96	28,3
koepiste1	19.2.2015	<0,25	2,7	81	0,49	373,7
	23.2.2015	<0,25	3,3	97	1,1	199,3
koepiste2	26.2.2015	<0,25	3,2	74	0,84	199,1
	2.3.2015	<0,25	3,5	81	1,1	166,4
koepiste3	5.3.2015	<0,25	3,0	91	0,82	250,8
	9.3.2015	<0,25	3,2	100	0,78	289,8
koepiste4	13.3.2015	<0,25	3,1	36	0,81	100,5
	16.3.2015	<0,25	6,0	39	1,5	58,8
koepiste5	19.3.2015	<0,25	4,1	30	1,1	61,6
	23.3.2015	<0,25	3,3	34	1,3	59,1
referenssi 2	26.3.2015	<0,25	3,5	13	1,0	29,4
	30.3.2015	<0,25	3,7	12	0,76	35,7
konfirmaatio	2.4.2015	<0,25	4,3	35	1,4	56,5
	7.4.2015	<0,25	3,3	26	0,58	101,3
	8.4.2015	0,26	4,2	34	1,0	76,9

Taulukosta 5 nähdään EP-vaiheen metallituloksia. Magnesiumin korkean pitoisuuden takia jää siitä vielä jäämiä EP-vaiheen suotimen jälkeen D1-vaiheeseen. D1-vaiheen jäämistä osa peseytyy pois ja kiertää vesien mukana D0-vaiheen pesuvesiin, joka selittäisi D0-vaiheen magnesiumpitoisuuksien nousun.

Magnesiumin ja mangaanin välinen moolisuhde haluttiin selvittää, koska mangaani on voimakas vetyperoksidin hajoamista katalysoiva metalli. Moolisuhteista huomattiin että jo 0,3 kg/ADt magnesiumannoksella päästään tilanteeseen jossa magnesiumia on 100 kertaa enemmän mooleina kuin mangaania.

Taulukko 5 EP-vaiheen metallit

EP-vaihe		Cu mg/kg	Fe mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Mg/Mn moolisuhde
referenssi1	12.2.2015	0,75	7,4	23	1,6	32,5
	13.2.2015	0,48	11	26	1,7	34,6
	16.2.2015	0,84	5,4	25	1,6	35,3
koepiste1	19.2.2015	1,2	4,1	270	0,77	792,6
	23.2.2015	0,96	3,4	290	1,6	409,7
koepiste2	26.2.2015	1,0	4,3	210	1,5	316,5
	2.3.2015	0,74	4,3	190	1,6	268,4
koepiste3	5.3.2015	0,91	4,7	330	1,8	414,4
	9.3.2015	0,54	3,4	300	1,5	452,1
koepiste4	13.3.2015	0,81	3,5	100	1,7	133,0
	16.3.2015	0,73	4,3	110	2,1	118,4
koepiste5	19.3.2015	0,60	4,9	110	3,4	73,1
	23.3.2015	1,0	3,4	100	1,9	119,0
referenssi 2	26.3.2015	0,87	3,7	25	2,0	28,3
	30.3.2015	0,25	4,3	21	1,7	27,9
konfirmaatio	2.4.2015	1,1	4,7	100	1,6	141,3
	7.4.2015	0,50	3,9	88	1,6	124,3
	8.4.2015	0,75	5,5	120	2,2	123,3

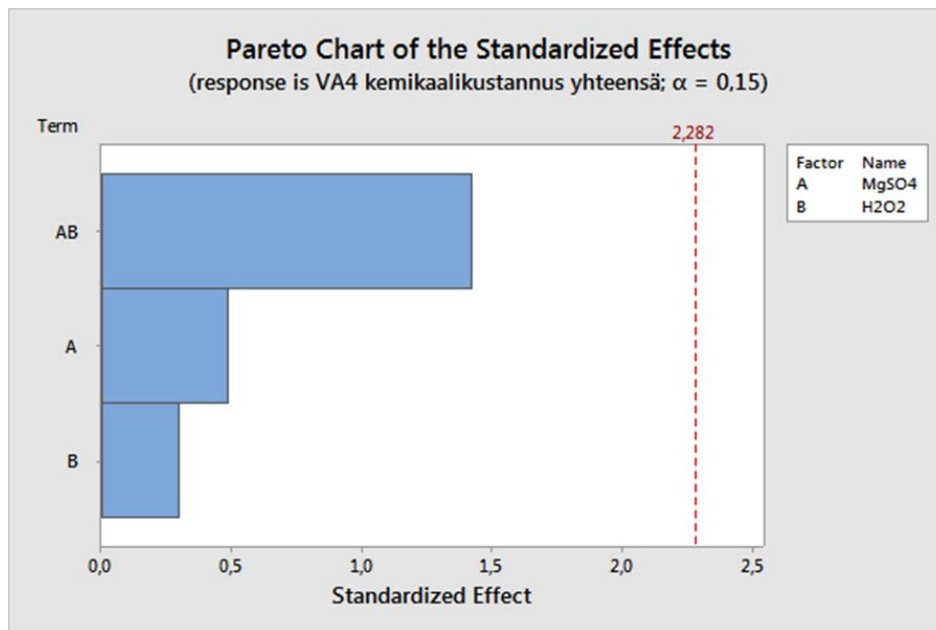
4.3.5 Tilastollinen analyysi

Tilastollisilla menetelmillä analysoitiin onlinedataa, joka kerättiin kahdeksan tunnin ajanjaksolta ennen käsin tehtyjä näytteitä. Jokaisesta koepisteessä pyrittiin ottamaan kolmesta päivästä kahdeksan tuntia dataa minuutin välein. Ajankohdaksi valittiin aika ennen käsin otettuja näytteitä.

Tilastollinen analyysi suoritettiin MiniTab-ohjelmaa käyttäen. 95 % luottamustasolla tilastollista varmuutta muuttujien vaikutuksista ei koeajossa saavutettu; tämä on tavallista tehdaskoeajoissa, kun käytettävissä on rajallisesti aikaa ja resursseja koepisteiden suorittamiseen. Analyysi suoritettiin lopulta 85 % luottamustasolla käyttäen Stepwise-menetelmää mallin pienentämiseksi. Mallin pienentäminen tarkoittaa sellaisten muuttujien poistamista mallista, joilla todennäköisimmin on vähiten vaikutusta vasteeseen. Käytettyä 85 % luottamustasoa voidaan pitää riittävänä tehdasolosuhteissa, kunhan tulokset varmistetaan konfirmaatiokoeajossa.

4.3.5.1 Vasteanalyysit

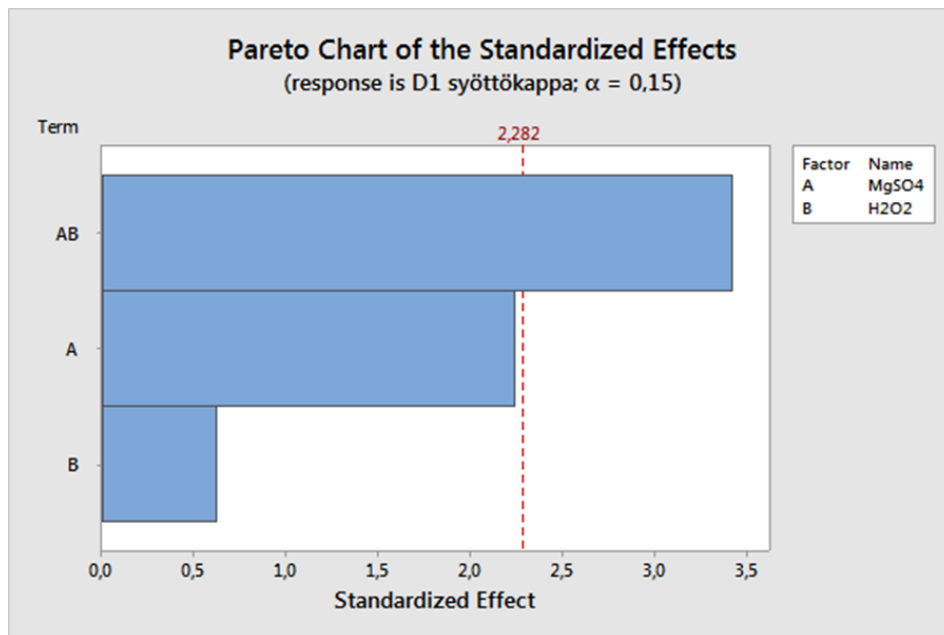
Analyyseissä jossa muuttujien vasteena olivat kemikaalikustannukset, ei löydetty tilastollisesti merkittävää muutosta. Muutosten puutteen voidaan olettaa johtuvan koeajojen suhteellisesta lyhyydestä. Tilastollinen merkitys voidaan nähdä kuvasta 10.



Kuva 10 Pareto-kuva VA4 valkaisu-kustannuksista

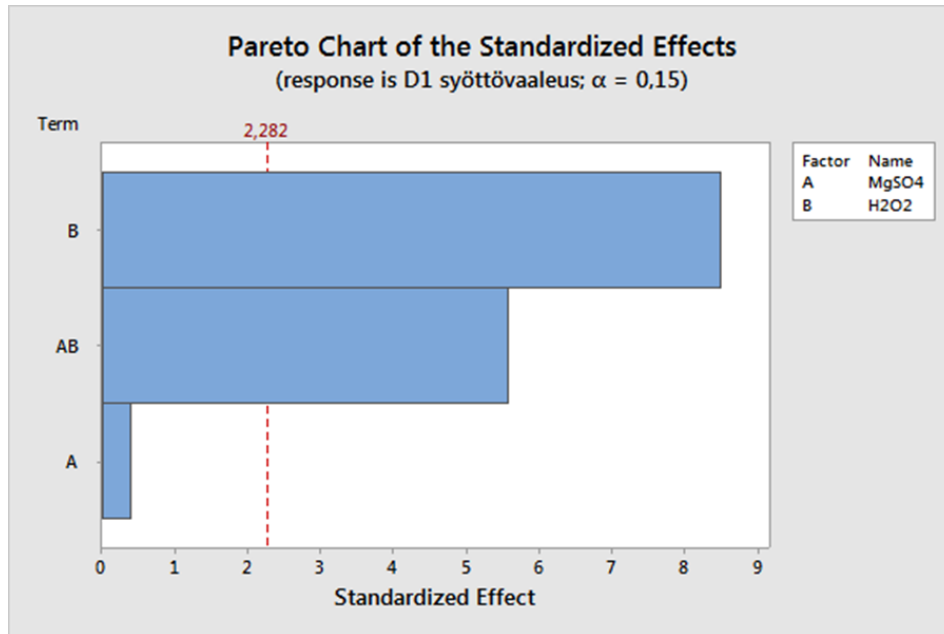
Vaikka tilastollisesti ei voida todeta merkitsevää vaikutusta, ei se estä hyödyntämästä koeajon tuloksia vasteen optimoinnissa. Optimoinnin lopputulos vahvistetaan konfirmaatiotestillä. Konfirmaatiotestin ja referenssiviikon väliltä etsitään tilastollisesti merkittävää eroa.

Analyysissä, jossa vasteena oli D1-vaiheen syöttökappi, huomattiin merkittävä keskinäisvaikutus. Päävaikutustekijät, jotka olivat vetyperoksidi sekä magnesiumsulfaatti, eivät olleet merkitseviä yksinään, mikä voidaan myös nähdä kuvasta 11. Selitysaste oli 73,82 % muutoksesta.



Kuva 11 Pareto-kuva D1-vaiheen päävaikutustekijöistä

D1-vaiheen syöttövaaleuden muutoksesta vetyperoksidilla yksinään on jo merkittävä vaikutus vaaleuteen, mikä voidaan nähdä kuvasta 12. Lisäksi vetyperoksidilla sekä magnesiumsulfaatilla on keskinäisvaikutus jonka selitysaste on 95,26 % muutoksesta.



Kuva 12 Pareto kuva D1 vaiheen syöttövaaleudesta

4.3.5.2 Optimointi

Minitabilla tehtiin myös optimointi. Optimoinnissa haluttiin pienentää vetyperoksidin jäännöksiä, maksimoida vaaleuden muutoksia valkaisun syötön ja D1 vaiheen syötön välillä, pitää haluttu välikappale sekä pienentää kemikaalikustannuksia.

Optimointi antoi viisi erilaista mallia, jotka ovat taulukoissa 6 ja 8. Konfirmaatioviikolle valittiin vaihtoehto 3. Syiksi vaihtoehdon 3 valintaan olivat pienimmät kemikaalikustannukset, pieni annos magnesiumsulfaattia sekä valkaisun suoritus enemmän vetyperoksidilla kuin klooridioksidilla. Vetyperoksidilla valkaistessa muodostuu vähemmän AOX-päästöjä kuin klooridioksidilla, joten se on ympäristöystävällisempi vaihtoehto. Myös optimoinnin onnistumisen todennäköisyys oli lähellä muita vaihtoehtoja.

Taulukko 6 Optimoinnin kemikaaliannokset

Solution	MgSO4	H2O2	valkaistu tuotanto	H2O2 jäännös kg/Adt	Vaaleuden muutos		Syöttö-vaaleus D1
					syöttö-Ep	D0-Ep	
1	1	3,30303	588,645	0,74626	26,9218	14,5727	57,7871
2	0,65	4	588,645	0,75636	25,7063	16,4346	58,4428
3	0,3	5	588,645	0,58048	24,4909	19,1062	62,3904
4	0,357998	3,10528	588,645	0,22815	24,6923	14,0444	55,3028
5	0,968946	4,95391	588,645	1,62430	26,8139	18,9831	59,2503

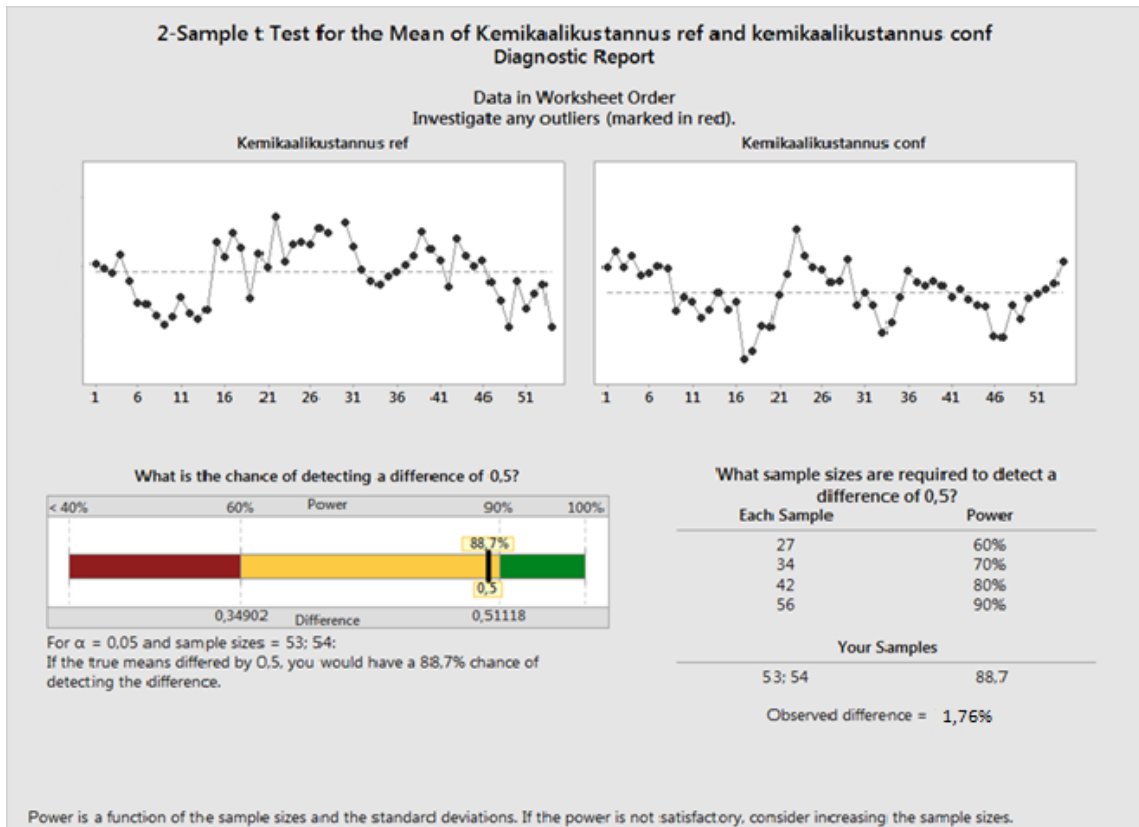
Taulukko 7 Optimoinnin kemikaalikustannukset sekä toteutuvuus

Solution	D1 Syöttökappale	valkaisunlopun ClO2 annos	Kemikaalikustannukset	Composite Desirability
1	5,73152	23,7997	101 %	0,424260
2	5,79371	23,7997	102 %	0,390869
3	5,40871	23,7997	100 %	0,381241
4	5,81798	23,7997	103 %	0,203448
5	6,22479	23,7997	104 %	0,064815

4.3.5.3 Referenssin ja konfirmaation vertailu

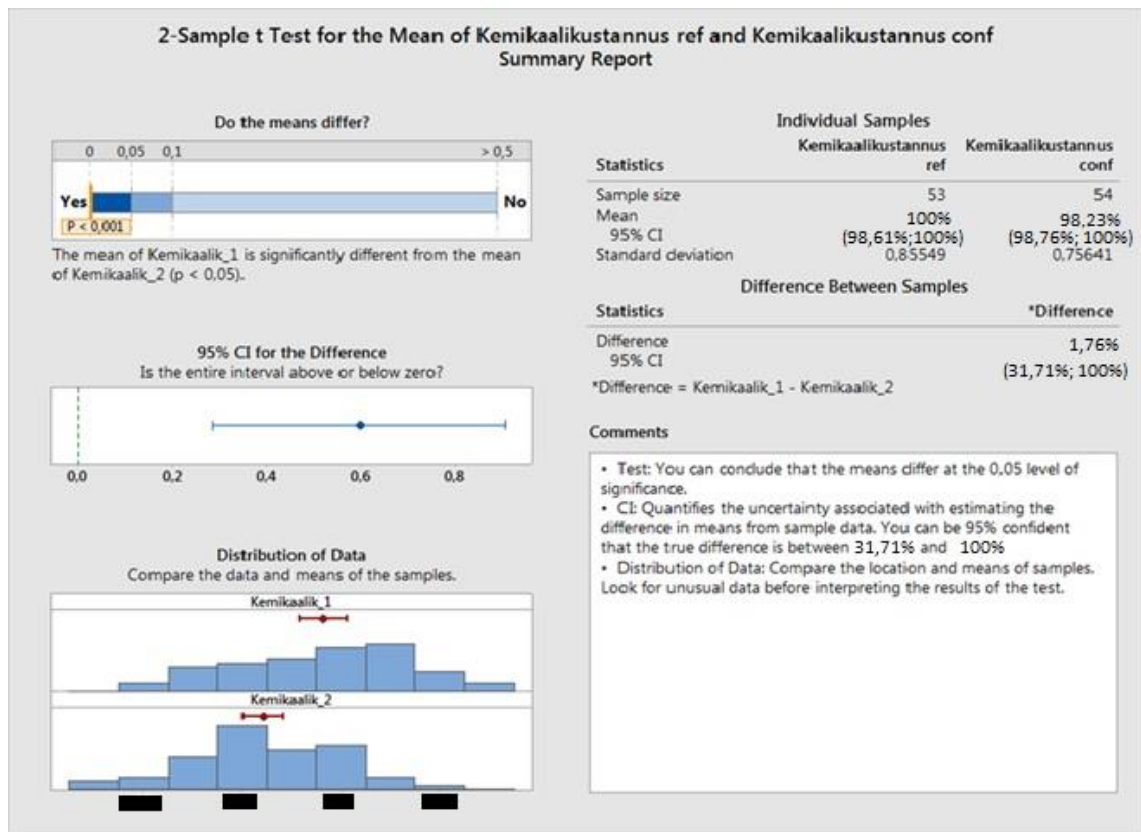
Referenssin ja konfirmaatiotestin vertailussa minitabin mukaan ei ollut erikoisia data pisteitä, datan normalisuus ei ole ongelma sekä näytteen koko on riittävän suuri erotuksen löytymiselle. Kuvasta 13 voidaan nähdä analyysin teho,

joka oli 88,7 % kun pyrittiin määrittämään, onko referenssin ja konfirmaation keskiarvon välillä vähintään 0,5 yksikön ero. Teho on melko hyvä mutta sen pitäisi olla yli 90 % ollakseen tilastotieteellisesti merkittävä. Suuremmalla näytekoolla tehoa voitaisiin parantaa. Tehdasmittakaavassa kyseinen teho on riittävän luotettava jatkoa varten.



Kuva 13 Referenssin ja konfirmaation tilastollinen vertailu

Kuvasta 14 nähdään, että koska P on alle 0,05, voidaan olla 95 % varmoja, että konfirmaation ja referenssin välillä on tilastollisesti merkittävä ero. Lisäksi 95 % tuloksista löytyy luottamusväiltä 0,84 %; 2,67 %.



Kuva 14 Referenssin ja konfirmaation vertailun yhteenveto

4.4 Kustannuslaskenta

Kustannuksissa säästöjä saatiin pienentämällä E2-vaiheen vetyperoksidiperu-annosta 2 kg/ADt. EP-tornin lämpötilan nostaminen 70 asteeseen ei vaikuta merkittävästi Valkaisu 4:n höyrynkulutukseen. Käyttämällä minitabin vertailun tuloksia voidaan laskea minimi maksimi ja keskiarvo hyöty per sellutonna kohti. Valkaisu kokonaiskemikaalikustannuksissa saadaan säästöä 0,9 – 2,7 %, keskimäärin 1,8 %. Magnesiumsulfaattia kuluu vuodessa 75000 kg 0,3 kg/ADt anoksella.

4.5 Yhteenveto

Opinnäytetyössä huomattiin lupaavia vaikutuksia magnesiumsulfaatin lisäyksellä prosessiin. Optimoinnissa saaduilla annosvaihtoehdoista ehdittiin kokeilla vain yhtä, jonka perusteella ei vielä pystytty sanomaan, onko kyseinen vaihtoehto paras mahdollinen. Tilastollisesti tutkiessa löydettiin ero referenssillä ja konfirmaatiolla. Erilaiset tuotantonopeudet vaikeuttivat käytettyjen kemikaalien määrään sekä vaikuttamisaikoihin. Suurilla tuotannoilla kemikaaleja kuluu enemmän, koska tornireaktoreiden viipymäajat ovat lyhempiä. Kemikaalien määrällä kompensoidaan lyhentyneitä tornien viiveitä.

Uusien prosessinmittauspisteiden lisääminen helpottaisi magnesiumsulfaatin ja muiden lisäaineiden vaikutusten mittausta. Tällä hetkellä valkaisu eri vaiheiden vaaleus pitää mitata käsintehdyistä näytteistä, joista tieto saadaan 24 tunnin viiveellä. Eräitä hyviä lisämittauksia olisivat suotimien jälkeisten vaaleuksien mittaukset sekä pH-mittaus E2-suotimen suodinaltaaseen. Myös magnesiumsulfaattilinjan tiheysmittaus olisi hyvä siirtää DD1-suotimelta magnesiumsulfaatin liuotussäiliön pumppausosan pumpun lähelle. Tällä hetkellä liuotus osan pumpulla ja mittauksen välillä on yli 500 metriä putkea.

Jatkossa Valkaisu 4:llä olisi hyvä kokeilla muita annosvaihtoehtoja ja pidentää koeajojen pituuksia riittävän suuren näytekoon saavuttamiseksi. Jos huomataan, että magnesiumsulfaatilla on huomattava vaikutus valkaisu kemikaalikulutukseen, olisi sitä hyvä kokeilla myös Kuitulinja 3:n Valkaisu 5:llä. Valkaisu 5:llä on Eop-vaihe, jossa magnesiumsulfaatin pitäisi toimia paremmin kuin pelkässä EP-vaiheessa.

Kuvat

Kuva 1 Puusyyntä soluseinän kerrokset Pro Puu ry 2012
http://www.puuproffa.fi/PuuProffa_2012/fi/puun-rakenne/solukko
luettu 24.4.2015

Kuva 15 Selluloosa ketju RSC Clean Technology Monographs, volume 2: Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives 1999,242

Kuva 3 Ligniini molekyyli RSC Clean Technology Monographs, volume 2: Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives 1999, 241

Kuva 4 Magnesiumsulfaatin rakenne National Center for Biotechnology Information. 2009
http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/magnesium_sulfate#section=Information-Sources
luettu 4.5.2015

Taulukot

Taulukko 1 Valkaisukemikaalien ominaisuuksia
Gullichsen C-J. & Fogelholm J. 2000 Chemical Pulping. 154

Lähteet

Robert A., Martin-Borret O. & Traynard P. Delignification and bleaching of chemical and semichemical cellulose pulps with oxygen and catalyst. 1964. Patentti US 3384533 A.

Singh R P. 1979. The bleaching of Pulp. Technical Association of the Pulp and Paper Industry , inc

Metlas Ky. 1990. Sellun valkaisu. Puusta paperiin M - 405. Karhulan kirjapaino.

Biermann C.J. 1996. Handbook of Pulping and Papermaking. Academic Press

Jones C.W., Clark J. & Braithwaite M.1999. RSC Clean Technology Monographs, volume 2: Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives. Royal Society of Chemistry

Gullichsen C-J. & Fogelholm J. 2000. Chemical Pulping. Papermaking Science and Technology. Fapet Oy

Thakore A., Oei J., Ringrose B., Gibson A. & Wajer M. The use of magnesium hydroxide as a cost effective cellulose protector in the pressurized alkaline peroxide (Eop) bleaching stage 2005. Pulp & Paper Canada

Seppälä M J., Klemetti U., Kortelainen VA., Lyytikäinen J., Siitonen H. & Siironen R. 2005. Paperimassan valmistus. Opetushallitus

Shand M.A. 2006. The Chemistry and Thechnology of Magnesia. John Wiley & sons

Saranpää Pekka 2005. puukemia.
<http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/Saranpaa.pdf>
luettu 25.4.2015

Solunetti 2006
<http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/diffuusio/2/>
luettu 25.4.2015

Imatran tehtaat Powerpoint esitelmä 2015, 28.1.2015

National Center for Biotechnology Information. 2009
http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/magnesium_sulfate#section=Top
Luettu 4.5.2015

25.4.2015 Pro Puu ry 2012
http://www.puuproffa.fi/PuuProffa_2012/fi/puun-rakenne/solukko
luettu 24.4.2015

Suess H. U. 2010. Pulp Bleaching Today. Walter de Gruyter

Liitteet

Litte 1 Valkaisu 4 prosessi

	Va4 tuotanto	Syötökappia	Välikappia	ClO yhteensä	Kok.kappakerroin	Va4 kem.kust. Yht.	COD pesuhäviö	Ep H2O2	MgSO4	Höyrynkulutus	vaaleus, D1-vaihe	Havusellu valkaistu vaaleus
	Kl2_VA4_Xl001	Kl2_Ql0021	Kl2_Ql0024				LA1_Ql023	Va4_XC046	Va4_XF060	Va4_Fl053	Kl2_Ql0026	Kl2_VA4_Ql042
	ADt/d	kg/ADt / kappa	kg/ADt / kappa	kg/ADt	kg/ADt / kappa	?/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	%	%
ref.1.12.2.-16.2.	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta	keskiarvo hajonta
	734	21,0	5,97	52,6	2,3	98%	10,65	3,00	0,00	122,3	#DIV/0!	#DIV/0!
koepiste1 17.2.-23.2.	638	20,9	5,56	50,4	1,6	95%	10,36	3,00	1,00	115,8	73,95	88,96
koepiste2 24.2.-2.3.	542	20,4	6,00	45,8	1,1	93%	11,12	4,07	0,65	112,4	73,22	88,80
koepiste3 3.3.-9.3.	539	21,0	6,21	47,9	1,9	99%	11,55	5,00	1,00	96,1	8,1	88,77
koepiste4 10.3.-16.3.	551	20,3	5,91	50,3	1,8	96%	11,22	3,00	0,30	170,8	83,5	89,17
koepiste5 17.3.-23.3.	588	20,3	5,52	47,5	1,3	95%	11,13	5,00	0,30	111,7	30,3	88,98
ref.2.24.3.-31.3.	617	20,1	6,16	56,1	2,8	100%	11,23	3,00	0,00	340,9	58,5	89,08
konfirmaatio 1.4.-8.4	683	20,3	5,97	53,2	1,5	98%	11,22	5,00	0,30	243,6	84,0	88,83
	NaOH	NaOH Eo-vaihe	NaOH D1-vaihe	NaOH E2-vaihe	NaOH D2-vaihe	E2 H2O2	H2O2	HCl	D0 ClO	D1 ClO	D2 ClO	Va4 syötön pesuhäviö
	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt	kg/ADt
ref.1.12.2.-16.2.	23,3	14,5	1,99	6,70	0,30	4,30	7,3	4,00	27,9	27,9	27,9	17,80
koepiste1 17.2.-23.2.	21,6	12,2	2,52	6,48	0,26	4,19	7,2	4,00	27,9	27,9	27,9	14,70
koepiste2 24.2.-2.3.	23,4	13,4	2,41	7,02	0,25	4,81	8,9	4,00	23,0	23,0	23,0	13,20
koepiste3 3.3.-9.3.	24,9	15,5	2,24	6,64	0,30	5,27	10,3	4,00	24,5	24,5	24,5	13,90
koepiste4 10.3.-16.3.	24,8	14,0	2,40	6,71	0,33	4,77	7,8	4,00	25,1	25,1	25,1	18,05
koepiste5 17.3.-23.3.	22,7	14,1	2,40	6,30	0,29	3,33	8,3	4,00	24,0	24,0	24,0	13,20
ref.2.24.3.-31.3.	22,8	12,0	3,63	7,01	0,28	3,11	6,1	4,00	26,1	26,1	26,1	14,67
konfirmaatio 1.4.-8.4	21,4	10,6	3,23	7,34	0,21	2,96	8,0	4,00	25,7	25,7	25,7	16,95

Liite 2 Viskositeetti valkaisu syötössä ja D2-vaiheen jälkeen

Viskositeetti		Syöttö ml/g	D2 ml/g	erotus
referenssi	12.2.	1050	860	190
	16.2.	1085	865	220
koeajo 1	19.2.	1030	910	120
	20.2.	1025	870	155
	23.2.	1030	875	155
koeajo 2	26.2.	1020	885	135
	27.2.	1040	900	140
	2.3.	1020	895	125
koeajo 3	5.3.	1040	890	150
	6.3.	1050	915	135
	9.3.	1040	905	135
koeajo 4	13.3.	1070	915	155
	16.3.	1070	940	130
koeajo5	19.3.	1095	935	160
	23.3.	935	915	20
	24.3.	1040	910	130
referenssi	27.3.	1050	840	210
	30.3.	1030	830	200
	31.3.	1055	855	200
konfirmaa	5.4.	1065	887	178
	7.4.	1075	865	210
	8.4.	1035	865	170

Liite 3 Vaaleus valkaisu vaiheittain

	D0 Syöttö	D0 vaihe	Ep vaihe	D1 vaihe	E2 vaihe	D2 vaihe								
referenssi	12.2. 28,67 0,32	Keskisarvo Hajonta 16.2. 27,45 0,10	42,75 0,15	Keskisarvo Hajonta 39,95 0,33	52,48 0,28	Keskisarvo Hajonta 50,72 0,40	73,06 0,52	Keskisarvo Hajonta 73,98 0,27	81,28 0,54	Keskisarvo Hajonta 80,76 0,50	87,44 0,20	Keskisarvo Hajonta 86,73 0,31		
koeajo 1	19.2. 20.2. 23.2.	29,56 0,31 29,33 0,37 29,27 0,48	42,69 0,41 38,32 0,11 44,64 0,12	54,27 0,15 55,04 0,24 55,84 0,34	77,92 0,50 75,04 0,28 75,36 0,10	81,10 0,18 80,69 0,39 79,50 0,36	86,73 0,60 87,30 0,57 87,47 0,24	80,93 0,49 81,28 0,60 83,28 0,05	80,93 0,49 81,28 0,60 83,28 0,05	80,93 0,49 81,28 0,60 83,28 0,05	86,88 0,54 87,74 0,13 88,79 0,13	86,88 0,54 87,74 0,13 88,79 0,13		
koeajo 2	26.2. 27.2. 2.3.	30,07 0,31 29,66 0,42 28,98 0,21	37,53 0,27 38,18 0,30 37,92 0,08	55,61 0,29 56,81 0,03 58,01 0,15	76,59 0,38 76,24 0,33 76,93 0,11	80,93 0,49 81,28 0,60 83,28 0,05	86,88 0,54 87,74 0,13 88,79 0,13	58,73 0,18 57,70 0,42 57,92 0,19	58,73 0,18 57,70 0,42 57,92 0,19	58,73 0,18 57,70 0,42 57,92 0,19	83,20 0,24 82,98 0,14 82,72 0,08	83,20 0,24 82,98 0,14 82,72 0,08		
koeajo 3	5.3. 6.3. 9.3.	31,26 0,24 30,75 0,48 30,10 0,22	38,49 0,28 41,32 0,18 38,99 0,10	58,73 0,18 57,70 0,42 57,92 0,19	77,60 0,22 75,82 0,17 74,61 0,18	83,20 0,24 82,98 0,14 82,72 0,08	88,19 0,11 87,89 0,76 88,89 0,06	13.3. 16.3.	29,66 0,28 30,27 0,09	39,46 0,06 41,45 0,14	53,08 0,13 55,07 0,09	77,82 0,09 76,03 0,18	82,69 0,09 81,44 0,13	88,18 0,04 88,03 0,17
koeajo 4	13.3. 16.3.	29,66 0,28 30,27 0,09	39,46 0,06 41,45 0,14	53,08 0,13 55,07 0,09	77,82 0,09 76,03 0,18	82,69 0,09 81,44 0,13	88,18 0,04 88,03 0,17	19.3.	29,23 0,16	40,28 0,22	59,80 0,16	76,76 0,14	83,50 0,11	88,29 0,93
koeajo5	19.3.	29,23 0,16	40,28 0,22	59,80 0,16	76,76 0,14	83,50 0,11	88,29 0,93	23.3. 24.3.	32,64 0,40 29,84 0,18	41,05 0,21 39,41 0,36	56,73 0,44 53,96 0,16	77,44 0,52 77,61 0,20	83,22 0,09 83,70 0,03	89,06 0,01 89,65 0,00
referenssi 2	27.3. 30.3. 31.3.	28,69 0,26 28,27 0,23 29,75 0,25	36,20 0,15 38,72 0,20 39,81 0,75	49,60 0,35 49,84 0,13 53,03 0,20	74,57 0,22 73,65 0,05 73,21 0,17	80,44 0,07 81,35 0,07 80,22 0,12	88,16 0,16 89,40 0,10 89,26	27.3. 30.3. 31.3.	28,69 0,26 28,27 0,23 29,75 0,25	36,20 0,15 38,72 0,20 39,81 0,75	49,60 0,35 49,84 0,13 53,03 0,20	74,57 0,22 73,65 0,05 73,21 0,17	80,44 0,07 81,35 0,07 80,22 0,12	88,16 0,16 89,40 0,10 89,26
konfirmaatio	5.4. 7.4. 8.4.	27,23 0,18 29,25 0,41 29,96 0,29	34,22 0,10 36,64 0,22 41,15 0,17	53,30 0,07 54,16 0,25 57,05 0,09	75,77 0,04 74,63 0,03 74,75 0,06	80,39 0,03 79,62 0,15 79,17 0,27	89,14 0,10 88,79 0,09 88,70 0,09							
Online mitta-arvo koska näyte epäonnistui														
22.3. - 24.3. 1kg/ADt liian vähän peroksidia prosessiin														

Liite 4 Vetyperoksidi jäännös

	E _p -vaihe		E ₂ -vaihe	
	g/l	kg/adt	g/l	kg/adt
16.2.2015	0,003	0,034		
19.2.2015	0,024	0,274	0,438	5,036
20.2.2015	0,041	0,474	0,493	5,667
23.2.2015	0,077	0,880	0,622	7,153
26.2.2015	0,070	0,802	0,355	4,088
27.2.2015	0,083	0,953	0,565	6,503
2.3.2015	0,079	0,914	0,606	6,968
5.3.2015	0,157	1,809	0,676	7,774
6.3.2015	0,149	1,711	0,553	6,356
9.3.2015	0,128	1,477	0,564	6,488
13.3.2015	0,005	0,059	0,399	4,591
16.3.2015	0,011	0,127	0,475	5,462
19.3.2015	0,044	0,504	0,272	3,124
23.3.2015	0,055	0,633	0,211	2,425
24.3.2015	0,025	0,291	0,338	3,885
26.3.2015	0,008	0,088	0,076	0,870
27.3.2015	0,005	0,054	0,080	0,924
30.3.2015	0,005	0,056	0,107	1,227
31.3.2015	0,008	0,095	0,053	0,606
7.4.2015	0,041	0,469	0,178	2,049
8.4.2015	0,040	0,462	0,201	2,318

Liite5 Massan ISO-vaaleus

Lähde

- Arkkien valmistaminen SCAN-C 11:95 Soveltaen (Bühnerillä)
- ISO- vaaleuden mittaminen ISO 2470

Periaate

- Tislatussa vedessä hajotetusta massasta valmistetaan laboratorioarkkeja, joiden ominaisheijastusluku määritetään 457 nm:n vaikuttavalla aallonpituudella ja ilmoitetaan ISO-vaaleutena.

Laitteet

- *Imupullo ja bühnersuppilo*
- *Sauvasekoitin (tylsytetyt terät)*
- *Suodatinpaperi 110mm black ribbon*
- Arkipuristin
- Vaaka 0,1 mg tarkkuus
- Minolta vaaleusmittari (KÄÖ SA-LAB 45)
- pH-mittari
- Kuivauskehikko
- Muovilevyjä
- Imukartonkeja
- Laboratorioastioita
- 4 kpl lisäarkkeja, jokaiselle mitattavalle massalaadulle, jotka on valmistettu tämän työohjeen mukaan

Liuokset

- EDTA-liuos, 5 g/l
- Rikkihappoliuos, H₂SO₄, 0,5 mol/l (valmis liuos)
- Natriumhydroksidi NaOH, 1 mol/l (valmis liuos)

Suoritus

- Määritä näytteen kuiva-aine-%
- **Punnitse abs.kuivaa näytettä 8 g.**

Kuivat massa (ka% yli 20)

- Laita näyte muoviseen dekantteriin ja lisää tislattua vettä 500 ml ja EDTA-liuosta 1 ml.
- Liota näytettä n. 30 minuuttia, jonka jälkeen hajoita sitä sauvasekoittajalla, kunnes kuidut ovat erillään
- Lisää vettä niin, että kokonaistilavuudeksi tulee 2l.

Märät massat (ka% alle 20)

- **Lisää 2:l kannuun massa ja tislattua vettä, sekä 4 ml EDTA- liuosta.**
- **Lisää vettä niin, että kokonaistilavuudeksi tulee 2l.**
- Säädä massasulppun pH arvoon 4- 5,5 lisäämällä, joko H₂SO₄ tai NaOH:ta.
- Jaa hyvin sekoitettu näyte neljään osaan (500ml)
- Sekoita 500 ml massasulppu ja suodata se Bühnersuppilolla käyttäen halkaisijaltaan 110mm black ribbon suodatinpaperia
- Aseta suodatinpaperi suppiloon sileämpi puoli ylöspäin
- Merkitse suodatetun kakun yläpinta kosmoskynällä
- irrota alapinnalla oleva suodatinpaperi varoen, toista tämä kaikille osille

Pinoa kakut seuraavasti:

- kiiltolevy
- 2 kpl uusia imukartonkeja, sileä puoli ylöspäin
- kakku irrotetun suodatinpaperin kanssa, suodatinpaperi vasten imukartonkeja
- uusi suodatinpaperi, sileä puoli vasten kakkua
- 2 kpl uusia imukartonkeja, sileä puoli alaspäin
- kiiltolevy
- 2 kpl uusia imukartonkeja, sileä puoli ylöspäin jne.

Purista pino 3 bar paineella 1 min., käyttäen arkkipuristinta

Pinoa kakut seuraavasti:

- uusi imukartonki, sileä puoli ylöspäin
- massakakku, mukana irrotetut suodatinpaperit

- uusi imukartonki sileä puoli alaspäin
- uusi imukartonki sileä puoli ylöspäin jne.

Kuivata massakakkuja huoneenlämmössä kuivauskehikossa yön yli, mustan hupun alla.

Mittaa vaaleusnäytteet kalibroidulla (KÄO SA-LAB 45)vaaleusmittarilla seuraavasti:

- Aseta mitattavat näytearkit lisäarkkien päälle ja mittaa jokainen näytearkki vuorotellen, nostaen pinon ylimmäiseksi
- tulosta keskiarvoraportti

KappaBrite- vaaleudet

- Automaatiohenkilö ottaa prosessista näytteet ja toimittaa laboratorioon.
- Lisää EDTA-liuosta 3 ml ja säädä massasulppujen pH arvoon 5,0 lisäämällä joko H₂SO₄ tai NaOH:ta.
- Näytteet D1- syöttö ja EO- jälkeen jaetaan kahteen yhtäsuureen tilavuuteen.
- Kaada massasulppu arkkimuotin sulppusäiliöön, sekoita ja anna veden poistua imun vaikutuksesta.
- Aseta arkin päälle 3 imukartonkia, kauli arkkia muutaman kerran.
- Nosta arkki ylös, laita arkin viirapuolelle kolme imukartonkia ja vaihda toisen puolen kaksi märkää imukartonkia kuiviin.
- Laita molemmille puolille nihkeät Wettex-sienet ja muovilevyt.
- Purista arkkipuristimessa 1 minuutin ajan (3-4 mPa).
- Poista imukartongit ja laita arkin kummallekin puolelle 3 kuivaa imukartonkia, nihkeät Wettex-sienet ja muovilevyt.
- Purista arkkipuristimessa 1 minuutin ajan (3-4 mPa).
- Poista imukartongit ja merkitse viirapuoli.
- Laita arkin molemmiin puolin uudet imukartongit ja kuivata arkkeja kuivauskehikoiden välissä yön yli tuulettajan ollessa päällä. Kehikko pidetään kuivauksen aikana peitettynä.
- Poista imukartongit ja taita arkki, tai molemmat arkit kahtia, viirapuoli sisäänpäin .
- Laita arkit päällekkäin ja mittaa vaaleus arkkien ulkopinnoilta (yhteensä 4 mittausta) ja laske niiden keskiarvo.

Tulosten ilmoittaminen

Ilmoita tulos 0,1 %-yksikön tarkkuudella.

Liite 6 Peroksidipitoisuuden määrittäminen

Laimennettu peroksidi 20 - 50 g/l

Laitteet

- Titraattori Dosimat Metrohm titrauskelkkoineen
- Laboratorioastioita

Reagenssit

- Natriumtiosulfaattiliuos 01-N, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, valmis standardiliuos
- Rikkihappo 2- tai 4-N, H_2SO_4 ([LIO 06](#))
- Tärkkelysliuos 0,5 % ([LIO 20](#))
- Kaliumjodidiliuos 10 % KJ ([LIO 23](#))
- Ammoniummolybdaattiliuos 3 %, $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$
- Punnitse 3 g ammoniummolybdaattia ja liuota se 100 ml tislattua vettä

Suoritus

- Kytke virta dosimaattiin ja aseta titrauskelkka paikoilleen
- Poista mahdolliset ilmakuplat titrausletkuista ([KÄO SA-LAB 36](#))
- Pipetoi 10 ml näytettä 100 ml:n mittapulloon, laimenna merkkiin 20°C:lla tislattula vedellä ja sekoita hyvin
- Laita 250 ml erlenmayeriin n. 100 ml tislattua vettä, 10 ml KJ, 20 ml H_2SO_4 ja 5 pisaraa $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$
- Pipetoi seokseen 10 ml näytettä ja titraa keltaiseksi 0,1-N:lla natriumtiosulfaattilla. Lisää n. 3 tippaa tärkkelystä ja titraa kirkkaaksi

Tuloksen laskeminen

$$X = \frac{N \cdot V \cdot E}{a} = \frac{0,1 \cdot V \cdot 17,10}{1,0} = V \cdot 1,71$$

N = tiosulfaatin normaalisuus (0,1)

V = tiosulfaatin kulutus (ml)

E = vetyperoksidin ekvivalenttipaino (17,10)

a = näytemäärä, ml alkuperäistä näytettä (1 ml)

X = vetyperoksidin väkevyyden H_2O_2 g/l

Tulosten ilmoittaminen

Ilmoita tulos 0,1 g/l tarkkuudella