

Tero Vähäsavo

APUAINEEN KORVAAMINEN TITAANIHYDRAATTIMASSAN  
ESIPESUSSA

Kemiantekniikan koulutusohjelma

23.5.2014

# APUAINEN KORVAAMINEN TITAANIHYDRAATTIMASSAN ESIPESUSSA

Vähäsavo, Tero

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Toukokuu 2014

Ohjaaja: Hannelius, Timo, lehtori, SAMK

Valvoja: Pärnänen, Joni., prosessikehityksen päällikkö., Sachtleben Pigments

Sivumäärä: 48

Liitteitä:

Asiasanat: flokkulointi, flokkulantti, suodatusapuaine, titaanihydraatti, titaanidioksidi

## TIIVISTELMÄ

Työn tarkoituksena oli löytää korvaava suodatusapuaine Sachtlebenin Porin tehtaan Mooren esipesuun. Käytössä olleen flokkulantin valmistus lopetettiin ja näin ollen tilalle tarvitaan toimiva, samankaltainen kationinen polyakryyliamidi. Valmistaja oli suositellut korvaaviksi tuotteiksi (poistettu). Lisäksi testaukseen hankittiin kilpailevan valmistajan (poistettu).

Tarkoituksena koeajoissa oli selvittää apuaineen vaikutus esi- ja jälkipesun panoskoon sekä vaikutus esi- ja jälkipesun suodatus-, pesu- ja pudotusaikoihin. Lisäksi selvitettiin vaikuttaako apuaine vielä seuraavaan prosessivaiheeseen – suodatukseen ennen uuneja. Teoriaosana työssä käsiteltiin flokkulointia ja flokkauskemikaalien toimintaa.

Tehdaskoeajot aloitettiin testaamalla apuaineita aluksi 2-tehtaan linjassa, jossa oli jo valmiina liuotuslaitteisto. Ensimmäisenä testissä ollut apuaine X sai osan 2-Mooren kehikoista pahasti tukkoon ja koeajo jouduttiin lopettamaan runsaan viikon jälkeen. Kehikoiden paha tukkeentuminen tehdaslinjalla häytti jatkokokeiden aikataulua linjan ”elvytyksen” vuoksi, ja valmiiksi tukkeutuneet kehikot saattoivat aiheuttaa virhettä seuraavien koeajojen tuloksissa.

Apuaine Y vaikutti toimivan 2-moorella koeajoissa varsin hyvin. Prosessikehityksen tulosten perusteella ja tuotannon varsin positiivisten mielipiteiden perusteella, kyseinen apuaine otettiin koko tehtaan koeajoon. Parin viikon ajon jälkeen alkoi esiintyä tukkeutumisongelmia joillain linjoilla. Koko tehtaan koeajo jouduttiin lopettamaan näistä ystävistä johtuen suunniteltua aikaisemmin.

Apuainekoeajojen perusteella voidaan todeta, että hyvin toimivaa apuainetta ei onnistuttu löytämään näiden koeajojen aikana. Jatkotoimenpiteinä tullaan toteuttamaan vielä uusien aineiden testaus ja keskusteluja apuaineiden toimittajien kanssa. Lisäksi ehdotetaan, että käynnistettäisiin laajempi tutkimus Mooren kehikoiden kankaiden tukkeutumiseen vaikuttavista tekijöistä.

# SUBSTITUTION OF FLOCCULANT IN WASHING OF TITANIUM HYDRATE

Vähäsavo, Tero

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

April 2014

Supervisor 1: Hannelius, Timo, lecturer, Satakunta University of Applied Sciences

Supervisor 2: Pärnänen, Joni, Process Development Manager, Sachtleben Pigments

Number of pages: 48

Appendices:

Keywords: flocculation, flocculant, filter aid, titanium hydrate, titanium dioxide

---

## ABSTRACT

The purpose of this thesis was to find substitutive filtering aid to Moore's pre-wash operation in Sachtleben Pori factory. Manufacturing of filter aid, which is presently used, has been finished. For that reason new functional and similar cationic polyacrylamide is needed. The manufacturer recommended product (removed) to be tested. (Removed)

The purpose of test runs was to study the influence of filter aid to batch size in pre-wash and post-wash units. It is also important to know effects of filtering aid on the filtering-, wash-, and falling times. Effect to next process step – filtering before calcination - was investigated as well. Theory part of the thesis includes theory of flocculation and flocculation chemicals.

Test runs were started first on the factory line 2, where dissolution equipment for filter aid was already installed. The first filter aid X caused clogging of the frames and the test run had to be stopped after 9 days. The clogging of frames harmed schedules of following test runs, because the line had to be regenerated. The clogging could also disturb reliability of the following test results.

Filter aid Y seemed to work well in line 2. Because of the results of process development and view of production personnel, the filter aid was tested in the whole process. First the filter aid worked in all four lines without problems. After two weeks test running the process started to be clogged in some production lines. Because of these reasons the test runs were decided to be stopped completely.

According to the experimental test results it can be stated that proper and working substitutive filtering aid was not found. However, it has been decided to proceed testing the new flocculants and to discuss with suppliers of process suitability of them. In addition, it is proposed that study concerning clogging of Moore- frames should be started.

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	SACHTLEBEN PIGMENTS .....	6
2.1	Yritysesittely .....	6
2.2	Kokonaisprosessi .....	7
2.2.1	Ilmeniitin jauhatus .....	7
2.2.2	Reaktio .....	7
2.2.3	Pelkistys .....	8
2.2.4	Liuoksen puhdistus .....	8
2.2.5	Saostus .....	9
2.2.6	Esi- ja jälkipesu .....	9
2.2.7	Valmennus, uunisuotimet ja kalsinointi .....	10
2.2.8	Jauhatus, käsittely ja käsittelypesu .....	11
2.2.9	Kuivaus, jauhatus ja pakkaus .....	11
3	TEORIA .....	12
3.1	Flokkulointi.....	12
3.2	Flokkuloinnin sähköiset voimat.....	13
3.2.1	Partikkelien väliset törmäykset.....	13
3.2.2	Sähköisen varauksen pienentäminen .....	14
3.2.3	Sähköstaattinen kaksoiskerros.....	14
3.3	Flokkauskemikaalit .....	16
3.4	Flokkulointi Moorella .....	18
3.4.1	Mooren kehikon rakenne .....	18
3.4.2	Mooren kehikoiden lehtien suodatinkangas .....	19
3.4.3	Kehikkokierto ja kehikoiden kunnostus .....	20
3.5	Analyysimenetelmät .....	20
3.5.1	Larox 25-laboratoriosuodin .....	20
3.5.2	Mettler Toledo HG53 - Halogen Moisture Analyzer .....	21
3.6	Ralas, Portaali, LIMS.....	22
4	KOEAJOON VAIKUTTAVAT TEKIJÄT.....	22
4.1	Saostus .....	22
4.2	Flokkauskemikaalin liuotus ja käyttö .....	23
4.3	Esipesu .....	24
4.4	Jälkipesu.....	25
4.5	Kehikkokierto .....	25
4.6	Suodatus ja uunisyöttö .....	25

4.7	Flokkulointiaineiden laboratorikokeet .....	26
5	TYÖN TULOKSET .....	26
5.1	Suodatuskokeet uunisuotimien lietteille .....	26
5.2	Koeajoapuaine xx.....	27
5.2.1	Panoskoon xx määrittäminen.....	28
5.2.2	xx suodatus-, pesu- ja pudotusaika esipesussa ja jälkipesussa .....	29
5.3	Koeajoapuaine yy koeajo 2-Moorella.....	30
5.4	Koeajoapuaine yy koeajo koko tehtaalla .....	32
5.4.1	Tulokset 1-tehtaalla .....	32
5.4.2	Tulokset 2-tehtaalla .....	35
5.4.3	Tulokset 3-tehtaalla .....	36
5.4.4	Tulokset 4-tehtaalla .....	37
5.5	yy koeajo 1-tehtaan 12-anataasilinjalla.....	39
5.6	Si-ongelma .....	41
6	VIRHEARVIOINTI .....	42
6.1	Panoskoko .....	42
6.2	Flokkulointiaine .....	43
6.3	Suodatuskokeet .....	44
7	TULOSTEN TARKASTELU JA POHDINTA .....	45
	LÄHTEET .....	47

## 1 JOHDANTO

Moore-suodatuksessa käytettävä flokkulointiaine poistuu markkinoilta, koska Kemiran Vaasan kemikaalitehdas lopetetaan. Opinnäytetyön tarkoituksena oli löytää uusi toimiva apuaine korvaamaan nyt käytössä olevan kemikaalin.

Kemira suositteli korvaaviksi tuotteiksi X ja Superfloc Z - flokkulointiaineita. Lisäksi testaukseen valittiin kilpailevan Flopamin suosittama tuote Y ja myöhemmin H

Koeajot oli tarkoitus suorittaa 2-Mooren tuotantolinjalla ja myöhemmin testata tuotetta myös koko tehtaalla. Flokkulointiaineiden käyttöliuoksen valmistus pulverista onnistui jo valmiina olevalla laitteistolla.

Koeajojen aikana oli tarkoitus tutkia apuaineen vaikutusta panoskokoon, suodatusaikaan, pesuaikaan ja pudotusaikaan. Lisäksi tutkittiin, vaikuttaako apuaine seuraavaan prosessivaiheeseen, eli suodatukseen, ennen kalsinointiuuneja.

## 2 SACHTLEBEN PIGMENTS

### 2.1 Yritysesittely

Sachtlebenilla on kolme tehdasta. Suurin tehdas sijaitsee Saksan Duisburgissa, jossa valmistetaan vuosittain 100 000 tonnia  $\text{TiO}_2$ :ta ja 100 000 tonnia  $\text{BaSO}_4/\text{ZnS}$ . Työntekijöitä alueella on 1150. Krefeld-Uerdingen tehdas saksassa tuottaa 100 000 tonnia  $\text{TiO}_2$  ja työntekijöitä on 550. Sachtlebenin Porin tehdas työllistää 550 henkilöä ja tuottaa 130 000 tonnia  $\text{TiO}_2$  vuodessa.

Yrityksen tuotteita sisältävät päivittäistuotteista esimerkiksi huulipunat, aurinkovoiteet, vaatteet ja elektroniikka kuten älypuhelimet sekä maaliteollisuus.  $\text{TiO}_2$ :n pohjalta on kehitetty myös erikoisempia käyttökohteita kuten huurtumisenestopinnat ja itsepuhdistuvat pinnat.

Porin tehdas on perustettu 1957 nimellä Vuorikemia Oy. Vuonna 1961 vaativa prosessi saatiin käyntiin Porissa. Aikojen saatossa tehdas vaihtoi omistajaa ja oli vuosia Kemira Pigments, kunnes tehdas myytiin amerikkalaiselle Rockwood Holdingsille, joka siis omistaa myös Sachtlebenin.

## 2.2 Kokonaisprosessi

Sachtleben Pigmentsin Porin tehtaalla valmistetaan rutiilipohjaisia, anataasipohjaisia ja UV-titaanioksidituotteita eri linjoilla. Anataasilinjan kokonaisprosessi on rutiilin valmistamisen kokonaisprosessia lyhyempi kokonaisuus. UV-tuotteet ovat erikoistuotteita, joiden valmistuksessa on omat lisähaasteensa.

### 2.2.1 Ilmeniitin jauhatus

Tehtaalle saapuu raaka-aineena mustaa rautatitaanioksidia eli ilmeniittiä ( $\text{FeTiO}_3$ ). Ilmeniitin koostumus vaihtelee raaka-ainetoimittajan mukaan. Ilmeniitti sisältää titaanidioksidia ( $\text{TiO}_2$ , >43 %), rauta(III)oksidia ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , <14,5 %) ja rauta(II)oksidia ( $\text{FeO}$ , 32 %  $\pm$  1 %). Lisäksi ilmeniitti sisältää muitakin aineita pieniä määriä. Merkittävin tekijä on kuitenkin rauta, joka poistetaan kokonaisprosessissa.

Ilmeniittiä kuivataan ennen jauhatusta rumpukuivauksella ja Flash-kuivauksella. Kuivattu ilmeniitti jauhetaan kuulamylyillä ja luokittimien avulla varmistetaan jauhatuksen tuotteen koko.

### 2.2.2 Reaktio

Seuraavassa prosessivaiheessa jauhettu ilmeniitti ja rikkihappo laitetaan reagoimaan keskenään. Titaanidioksidi on hyvinkin reagoimaton aine, mutta se saadaan liukenemaan kuumaan rikkihappoon ja fluorivetyyn. Prosessivaiheen tarkoituksena on saattaa liukenematon titaanioksidiliukenevaan titaanisulfaattimuotoon.

Panostuksessa reaktoriin annostellaan jauhetun ilmeniitin lisäksi 70 %:sta rikkihappoa ja väkevää rikkihappoa. Lisäksi reaktio tarvitsee aloitusnestettä (vettä), jolloin saadaan aikaan eksoterminen reaktio. Reaktion jälkeen panos jätetään kypsymään. Kypsytyksessä pyritään täydelliseen oksidien sulfatoitumiseen. Prosessivaiheessa on tärkeää, ettei kakkuun pääse vettä, jolloin titaani hydrolysoituu.

Kypsytyksen jälkeen reaktiopanos liuotetaan. Liuotuksen tarkoituksena on liuottaa panoksen sulfaatit mahdollisimman nopeasti ja täydellisesti. Lämpötila ei saa kuitenkaan nousta liian korkeaksi, koska se edistää titaanin hydrolysoitumista. Liuotus tehdään panoskokoon suhteutetulla happo- ja vesimäärällä.

### 2.2.3 Pelkistys

Raudan pelkistäminen prosessissa on välttämätöntä, koska muuten kolmiarvoinen rauta ( $\text{Fe}^{3+}$ ) joutuisi saostusvaiheessa syntyvän titaanin kidehilaan. Raudan peseminen seuraavissa prosessivaiheissa olisi mahdotonta ja se aiheuttaisi kalsinoinnin jälkeen syntyvissä kiteissä voimakkaan sävy- ja kirkkaushäiriön.

Pelkistyksessä kaikki kolmiarvoinen rauta ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pelkistetään kaksiarvoiseksi raudaksi ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Lisäksi osa liuoksessa olevasta titaanista ( $\text{Ti}^{4+}$ ) muutetaan pelkistysluvun verran ( $\text{Ti}^{3+}$ ), koska kolmiarvoinen titaani ja kolmiarvoinen rauta eivät voi olla samanaikaisesti liuoksessa. Kolmiarvoinen titaani pelkistää kolmiarvoisen raudan kaksiarvoiseksi, ja hapettuu näin itse nelisarvoiseksi. Jos liuoksessa esiintyy kolmiarvoista titaania, siinä ei voi olla silloin siis kolmiarvoista rautaa.

Pelkistäminen tapahtuu romuraudalla. Romurauta on koreissa ja prosessiliuosta ajetaan korien läpi. Rautaromua lisätään koreihin aika ajoin, koska romu liukenee vähitellen prosessiliuokseen. Pelkistyksessä pyritään liuoksen lämpötila pitämään tarpeeksi alhaisena lämmönvaihtimien avulla, jottei titaani ala hydrolysoitumaan.

### 2.2.4 Liuoksen puhdistus

Pelkistetty liuos menee seuraavaksi selkeytykseen. Selkeytysapuaineen avulla kiintoaine laskeutuu pohjalle. Selkeytyksen alite johdetaan alitemudan suodatukseen, josta



suodos otetaan talteen selkeytyksen ylitteen mukaan. Ylite jatkaa seuraavaan prosessivaiheeseen, joka on kiteytys.

Selkeytyksen ylite annostellaan panoksittain kiteyttimiin. Kiteyttimissä liuosta jäädyttämällä saadaan osa raudasta kiteytymään ferrosulfaattina.

Kiteyttimistä kidelette tyhjenetään sakeuttimille. Ylitteenä virtaa kiteetön liuos. Sakeuttimien alite ohjataan lingoille, jotka erottavat ferrosulfaatin ja liuoksen.

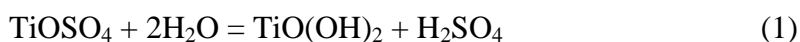
Ylite ja lingoilla erotettu liuos johdetaan lämmityssäiliöön ja ylivuotona seuraavaan säiliöön, jossa liuokseen lisätään suodatusapuaine. Liuos pumpataan kirkastussuotimien läpi, jolloin siitä poistuu kaikki kiintoaine.

Ennen saostusta liuosta vielä väkevöidään haihduttamalla siitä pois vettä. Tavoitteena haihdutuksessa on vakioida väkevän liuoksen tiheys ohjearvoonsa.

### 2.2.5 Saostus

Saostuksen tarkoituksena on erottaa väkevän liuoksen titaani titaanioksidihydraattina mahdollisimman täydellisesti. Saostusolosuhteilla ja ydinten määrällä voidaan vaikuttaa saostetun tuotteen laatuun ja rakenteeseen. Saostuksella saadaan saaliiksi noin 95 % TiO<sub>2</sub>:sta.

Saostus perustuu hydrolyysiin eli vedellä hajottamiseen. Reaktioyhtälö on likimäärin seuraavanlainen (tarkkaa yhtälöä ei tiedetä):



### 2.2.6 Esi- ja jälkipesu

Pesujen tarkoituksena on poistaa saostetusta titaanihydroksidimassasta sen sisältämät epäpuhtaudet. Saostettu liete pumpataan suodatusaltaaseen, johon lisätään myös suodatusapuainetta suhdesäädöllä. Suodatusaltaassa suodatetaan suodatuskehikkoon ali-

paineen avulla kakut (~3,5 h). Kehikko siirretään nosturilla pesualtaaseen, jossa kakkuja pestään vedellä (~5 h). Pesua seurataan suodoksen tiheyden mukaan. Kun tiheyden arvo laskee, suodatetut kakut ovat peseytyneet. Suodoksia ohjailaan hapon talteenottoon ja reaktion liuotukseen.

Esipesun jälkeen kakut pudotetaan pudotusaltaaseen vesiletkun avulla. Pudotettu liete menee seuraavaksi valkaisuun, joka tehdään kolmiarvoisella titanyylisulfaattilla (~300 litraa). Esipesussa osa lietteen raudasta on päässyt hapettumaan kolmiarvoiseksi raudaksi ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Kun lisätään elektrolyyttisesti pelkistettyä titanyylisulfaattia ( $\text{Ti}^{3+}$ ), raudalle käy sama pelkistysreaktio kuin pelkistyksessä, eli se muuttuu kaksiarvoiseksi raudaksi ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Valkaistu liete pumpataan jälkipesun syöttösäiliöön. Liete suodatetaan samalla periaatteella suodatuskehikkoon (~40 min) kuin esipesussa. Kakkuja pestään VKE-vedellä noin 6 tuntia. Jälkipesun tarkoituksena on pestä lietteessä vielä oleva rauta tavoitearvoonsa, jotta uuninpoiston Fe-arvo ei ylittäisi tavoitetta.

### 2.2.7 Valmennus, uunisuoitimet ja kalsinointi

Valmennusvaiheessa lisätään kemikaaleja joko titaanilietteen tai suodatetun titaanimassan joukkoon. Kemikaalien avulla vaikutetaan titaanituotteiden ominaisuuksiin kalsinoinnin jälkeen esimerkiksi kiteen kasvuun, sävyyn ja muotoon.

Ennen kalsinointia titaaniliete suodatetaan mahdollisimman kuivaksi, jottei kalsinointiuuneilla kulu turhaa energiaa haihduttamiseen.

Kalsinointi tapahtuu uuneilla, jotka ovat pitkiä, pyöriviä ja alaspäin viistoja putkia. Kalsinoinnin aikana lietteestä haihtuu pois ensin vesi ja sen jälkeen rikkihappo. Rikkihapon poistuessa alkaa tuotteen kidekoko kasvaa ja lopullinen kidemuoto (rutiili tai anataasi) uuneilla syntyy viimeisen parin metrin aikana noin 1000 °C-asteessa.

### 2.2.8 Jauhatus, käsittely ja käsittelypesu

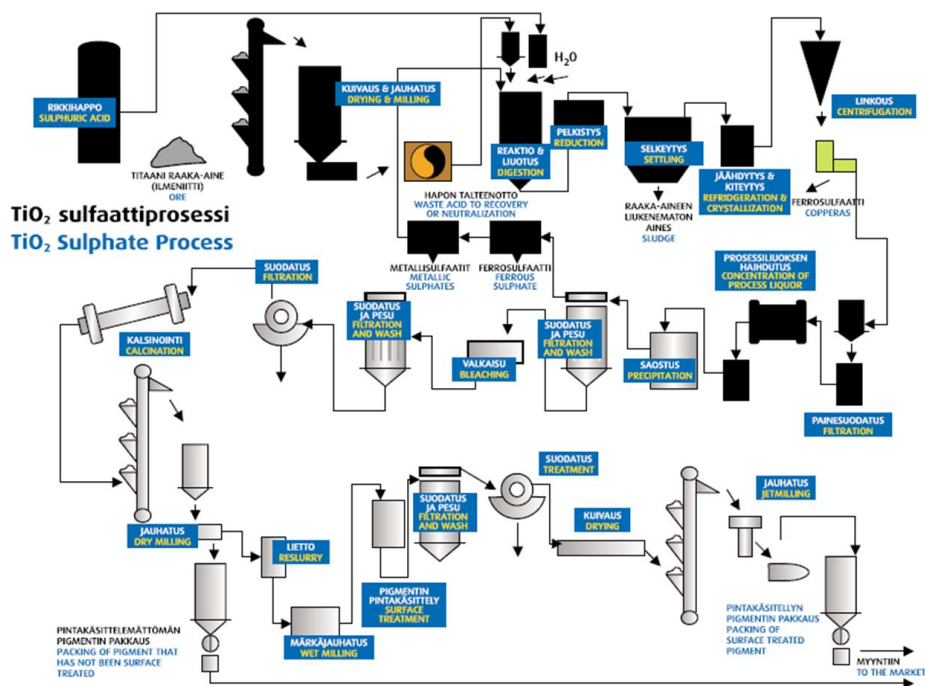
Kalsinoinnin jälkeen kalsinoitu tuote jauhetaan linjasta riippuen märkä- tai kuivajauhatusena. Anataasituote on rengasmyllyjauhatuksen jälkeen valmista pakattavaksi.

Jauhatuksen jälkeen tuote menee käsittelyyn, jossa pigmentille tehdään kemikaalien avulla sen pintaominaisuudet (pinnoitus).

Käsittelystä käsitelty tuote pumpataan takaisin Moorelle käsittelypesuosastolle. Periaate toimii samalla tavalla kuin esipesussa. Suodatusaika on noin 0,5 – 1 h. Pesuve-tenä käytetään VKE- tai VIV-vettä. Käsittelypesussa on tarkoituksena pestä pois ti-taanimassasta liuenneet suolat (~ 3 h), jotka aiheuttaisivat lopullisessa tuotteessa on-gelmia.

### 2.2.9 Kuivaus, jauhatus ja pakkaus

Käsittelypesun jälkeen pesty liete pumpataan kuivaamolle ja kuivataan. Kuivauksen jälkeen tuote vielä jauhetaan suihkujauhatusella. Suihkujauhatusen tuote menee pelletointirummun läpi, jonka jälkeen tuote on valmis pakattavaksi ja tuotteen laadun varmistuksen jälkeen valmis maailmalle.



Kuval TiO<sub>2</sub> prosessin lohkokaavio /14/

### 3 TEORIA

#### 3.1 Flokkulointi

Flokkuloinnin tarkoituksena on liittää pieniä kiintoainepartikkeleita yhteen, jolloin saadaan aikaan isompia, löyhillä sidoksilla muodostuneita, flokkeja. Kiintoainepartikkeleiden kokoa halutaan suurentaa erilaisten prosessivaiheiden ja prosessilaitteiden toiminnan parantamiseksi. Flokkulointia käytetään esimerkiksi vedenpuhdistusprosessissa, rikastusprosesseissa, saostus- ja selkeytysprosesseissa sekä suodatusprosesseissa. Lisäksi flokkulointiainetta käytetään paperiteollisuudessa, koska niillä saadaan paperin kuiduille haluttuja ominaisuuksia. Flokkuloinnin avulla saadaan kiintoainepartikkeleille haluttuja ominaisuuksia, esimerkiksi nopeampi laskeutuminen tai suurempi partikkelikoko suodatukseen.

Flokkulointi ja koagulaatio ovat termejä, joiden merkitys sekoittuu helposti. Koaguloinnissa /4/ pienien kiintoainepartikkelien sähköiset varaukset ovat tyydyttyneitä tai

neutraloituja kemiallisen prosessin ansiosta. Koagulantit ovat yleensä mineraalisuoloja kuten alumiinisulfaattia tai rautakloridia. Flokkulointi on enemmänkin fyysikaalinen prosessi – partikkelit saadaan muodostamaan flokkeja partikkelien agglomeroituessa.

Flokkulointi voidaan jakaa kahteen eri luokkaan: mikroflokkulointiin ja makroflokkulointiin. Mikroflokkuloinnissa flokkuloituminen tapahtuu, kun molekyylien satunnainen lämpöliike aiheuttaa partikkelien yhdistymisen (0,001-1 µm). Makroflokkulaatio on kyseessä, kun nopeuserot tai laskeutumisnopeudet aiheuttavat flokkien muodostumisen (1-2 µm).



Kuva2 Flokin muodostuminen /10/

Flokkuloinnissa on tärkeä ottaa huomioon flokkien rakenne. Heikosti rakentuneet flokit hajoavat helposti. Ne eivät kestä kovaa sekoitusta ja pumppaus tuottaa omat haasteet. Keskipakopumpun käyttö ei ole suositeltavaa. Selkeytysprosesseissa on mahdollisesti myös rakennettu selkeyttimiä sarjaan, jolloin ylite saadaan entistä paremmin puhdistettua epäpuhtauksista.

### 3.2 Flokkuloinnin sähköiset voimat

Flokkulointi perustuu sähköisiin voimiin ja erilaisten aineiden erilaisiin varauksiin. Kappaleessa käydään läpi erilaisia sähköisiä voimia ja niiden vaikutusta flokkulointiin.

#### 3.2.1 Partikkelien väliset törmäykset

Kun kiinteiden aineiden pinnat tuodaan tarpeeksi lähelle toisiaan (0,01 mikrometriä tai vähemmän), Van der Waalsin voimat voittavat repulsiivoimat (hylkimisvoimat).

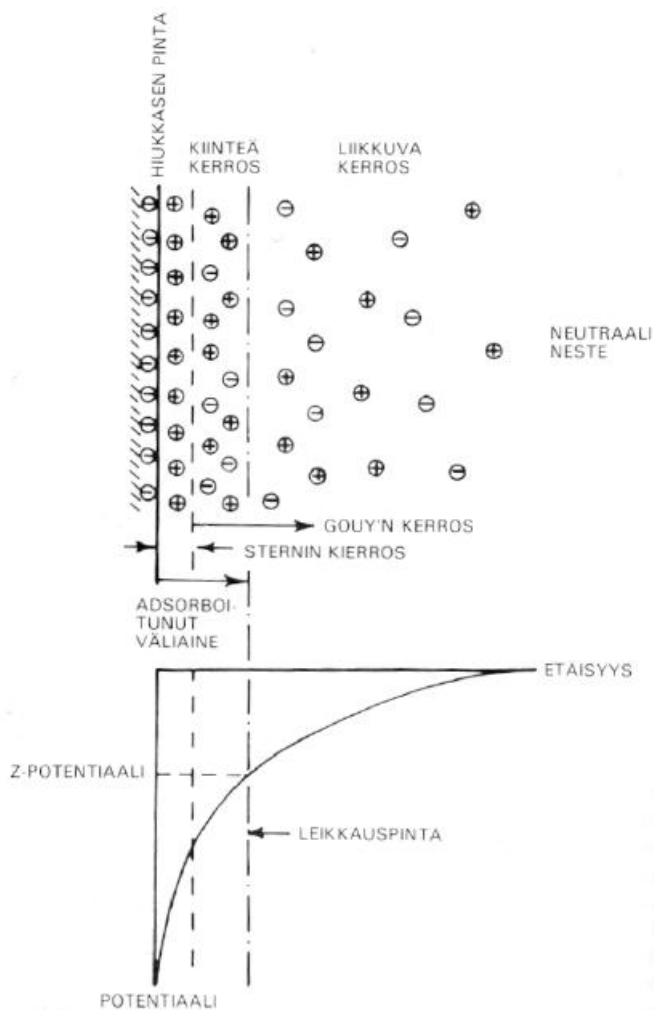
Yhteentörmäykset ja partikkelien pääseminen tarpeeksi lähelle toisiaan saadaan aikaan rauhallisella sekoituksella. Näillä voimilla voidaan saada aikaan ”luonnollinen flokkuloituminen” eli koagulaatio. Koska sidosvoimat ovat heikkoja, liian kova sekoittaminen hajottaa syntyneet flokit. Voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi selkeytys- ja laskeutusprosesseissa.

### 3.2.2 Sähköisen varauksen pienentäminen

Sähköisen varauksen pienentämisen avulla saadaan myös aikaan pieniä flokkeja. Tässäkin tapauksessa kyse on koagulaatiosta. Mineraalisuoloilla (esim.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) saadaan pienennettyä ja neutraloitua vastavoimilla sähköistä varausta, jolloin repulsiovoimat pienenevät ja koagulaatio tulee mahdolliseksi.

### 3.2.3 Sähköstaattinen kaksoiskerros

Lietteessä olevan partikkelin ympärille muodostuu ionikehä, josta aiheutuu sähköisiä potentiaaleja. Negatiivisesti varautunut partikkeli (epsilon-potentiaali negatiivinen) kerää lietteen ionivalikoimasta positiivisia ioneja ympärilleen. Ionikehä heikkenee pois päin pinnasta mentäessä. Tämä negatiivisesti varautunut partikkeli kuljettaa ohutta positiivisesti varautunutta nestekalvoa tiettyyn rajaan saakka (Sternin kerros). Nestekalvon rajalla oleva potentiaali määritellään zeta-potentiaaliksi. Epsilon-potentiaalin ja zeta-potentiaalin välillä on olemassa riippuvuussuhde. Jos  $\zeta$ -potentiaali on positiivinen ja korkea, sitä vastaa huomattavan positiivinen pintavaraus. Sama pätee myös negatiivisilla varauksilla.



*Kuva3 Negatiivisen pintavarauksen omaavan partikkelin sähköstaattinen kaksoiskerros /2/*

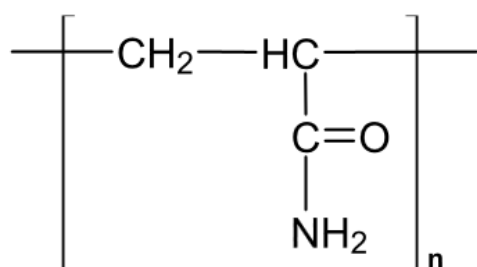
Kuvassa olevalla leikkauspinnalla tarkoitetaan etäisyyttä, jonka sisäpuolella olevat ionit seuraavat partikkelia sen liikkeessä. Hiukkaseen zeta-potentiaali on leikkauspinnan ja neutraalin nesteen välinen potentiaaliero. Z-potentiaalin ollessa negatiivinen on aine anioninen ja  $\zeta$ -potentiaalin ollessa positiivinen on aine kationinen.

Sähköisten varausten ja prosessin perusteella pystytään valitsemaan kullekin aineelle sopiva flokkulointiaine. On kuitenkin otettava huomioon, että materiaalien pintavaraukset saattavat vaihdella. Esimerkki: hiukkasten zeta-potentiaali on mitattu hyvin negatiiviseksi. Pinnassa saattaa kuitenkin olla kohtia, joiden zeta-potentiaali on varukseltaan erilainen, jopa täysin päinvastainen.

### 3.3 Flokkauskemikaalit

Flokkauskemikaaleina veden puhdistuksessa, rikastuksessa ja suodatuksessa käytetään pääosin polyakryyliamideja. Paperiteollisuudessa käytetään myös muita kemikaaleja. Flokkauskemikaalien tarkkoja koostumuksia ei yleensä kerrota. Aineiden teknisissä tiedoissa kerrotaan varausasteikolla matala, keskisuuri, korkea, erittäin korkea. Suhteellista moolimassaa ei ole myöskään tarkasti määritetty, vaan asteikko on samankaltainen kuin varauksessa. Suhteellinen moolimassa on verrannollinen polyakryyliamidin ketjun pituuteen.

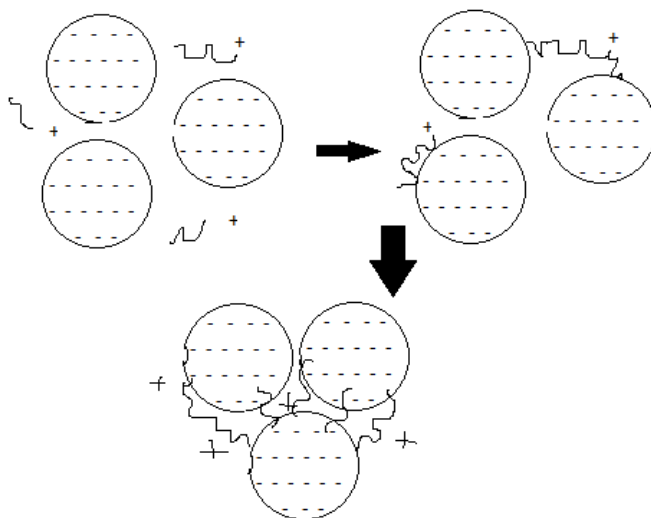
Flokkauskemikaalin tehoon voidaan vaikuttaa molekyyliketjun pituudella, varauksen merkillä ja varaustiheydellä (varauksen suuruudella). Erilaisille flokkuloitaville aineille on erilaiset flokkulantit. Flokkulantin vaadittavat ominaisuudet riippuvat siis flokkuloitavasta nesteestä ja minkäläisiä kiintoainehiukkasia se sisältää (sähköiset voimat). Joissain tapauksissa saadaan flokkuloiva vaikutus halvemmilla menetelmillä, mutta tällöin flokkaus ei ole niin vaativa (esim. sähköisten voimien pienentäminen).



Kuva4 Polyakryyliamidin kaava /16/

Kationisissa ja anionisissa polyakryyliamideissa käytetään hyväksi sähköstaattista kaksoiskerrosta. Esimerkiksi kationinen polyakryyliamidi ”kiinnittyy” negatiivisesti varautuneen partikkelin pintaan positiivisilla ioneilla ja anioninen päinvastoin. Sähköisten varausten ja fysikaalisen rakenteensa avulla polyakryyliamidi muodostaa ”siltoja” partikkelienvälille. Anioninen vaikutus polyakryyleille voidaan tehdä esimerkiksi akryylihapoilla. Kationinen vaikutus saadaan tehtyä kationisilla monomeereilla.





*Kuva5 Flokkulaatio sillanmuodostuksen avulla*

Flokkulointiin vaikuttavia tekijöitä on monia ja optimaalisen flokkulointiaineen määrän määrittäminen on vaikeaa. Flokkulointiin vaikuttaa muun muassa flokkulantin ketjun pituus (eri prosesseille eri vaikutukset), kiintoaineen konsentraatio suspensiossa, sekoitus ja muut flokkien hajoamiseen vaikuttavat voimat, flokkien koko, pH (flokkulanti toimii vain tietyillä alueilla, vaikuttaa zeta-potentiaaliin) ja lämpötila (vaikutus riippuu prosessista). Koska flokkuloitumiseen vaikuttavia tekijöitä on niin monia, on matemaattisia malleja flokkuloinnista vähän.

Optimaalinen flokkulantin konsentraatio ja annostelu voidaan määrittää erilaisille prosesseille vain testaamalla, esimerkiksi laskeutumisnopeutta, sedimentointitilavuutta, suodatusnopeutta ja selkeytetyn nesteen kirkkauden avulla. Flokkulointiaineen yliannostelu voi johtaa ei-toivottuun lopputulokseen. Partikkelien pinnat voivat tulla ylikylläiseksi flokkulointiaineen vaikutuksesta ja alkaa taas hylkimään toisiaan siitä syystä.

Helpoin ja selkein tutkimusmenetelmä flokkulointiaineille ovat laskeutuskokeet. Muuttujina voidaan käyttää esimerkiksi flokkulointiaineen eri pitoisuuksia, laskeutettavan aineen eri kiintoainepitoisuuksia ja eri määriä flokkulointiaineita.

### 3.4 Flokkulointi Moorella

Moore-osastolla lisätään apuainetta esipesun suodatukseen (ks. 2.2.6). Apuaine edistää titaanihydraattilietteen suodattavuutta ja vaikuttaa kakun muuttuvien ominaisuuksien myötä myös suodatus-, pesu ja pudotusaikoihin. Kakun koostumus vaikuttaa myös pesutuloksiin ja pesukäyriin. Pesukäyrien tiheyksien mukaan ohjataan suodoksia reaktio-osastolle ja hapon talteenottoon happopitoisuuksien mukaan.

Apuaine lisätään esipesun suodatuksen syöttösäiliön 305 ja suodatusaltaiden 311 väliseen linjaan syöttösäiliön keskipakopumpun imupuolelle kaikilla Mooren linjoilla. Syöttö tapahtuu annostelupumpun kautta apuainesäiliöstä 332. Annostelupumppu toimii suhdessäädöllä apuaineen ja suodatusaltaalle menevän lietteen virtauksen mukaan.

Flokkien pysyvyyden kannalta ei ole suositeltavaa käyttää keskipakopumppua. Keskipakopumpun käyttö on kriittisempää kuitenkin nimenomaan prosesseissa, jossa on jo muodostettu flokkeja eivätkä muodostuneet flokit saa hajota. Tässä prosessivaiheessa keskipakopumppua voidaan huoletta käyttää ja voidaan todeta, että varsinainen flokkaantuminen ei ole ehtinyt edes tapahtua ennen keskipakopumppua. Apuaineena Moorella käytetään kationista polyakryyliamidia.

#### 3.4.1 Mooren kehikon rakenne

Moorella käytettävät kehikot ovat alipainesuodatukseen perustuvia lehtisuotimia. Lehdet on uritettu tai nappuloitettu tarkoituksenmukaiseksi ja lehtien päällä on suodinkangas. Kehikoihin johdetaan alipaine ja alipaine imee suodatuksessa kakut lehtien pintaan ja suodokset läpi kakusta. Suodatuksen alussa pääsee hieman kiintoainetta suodosten joukkoon. Kakun muodostuessa syntyy kuitenkin kakusta tarpeeksi iso vastus, joka estää kiintoaineen pääsyn suodoksiin. Kehikoissa on nostokoukut ja kehikoiden siirtely altaista toisiin suoritetaan nosturilla.

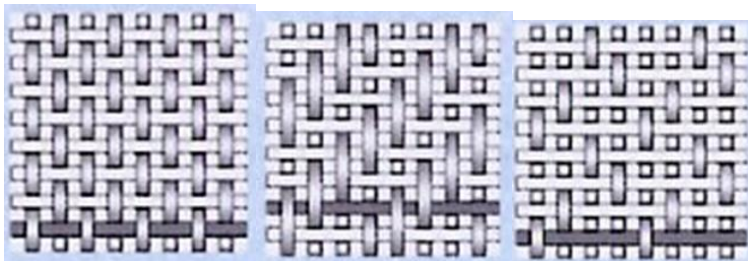
Yksi kehikko koostuu noin 40 lehdestä. Määrää vaihtelee hieman tehdaslinjojen mukaan. Työssä päätarkastelussa olevalla 2-Moorella kehikossa on 41 lehteä. Muilla

tehtailla 1-Moorella lehtiä on 28, 3-Moorella 41 ja 4-Moorella 44 lehteä. Tästä johtuen panoskoot tehtailla ovat erikokoisia. Yhden suodinlehden koko on 175 cm \* 155 cm.

Suodatuksessa on erityisen tärkeää, että kakuista saataisiin tasaisen paksuja. Näin saadaan paras pesutulos, hyvä panoskoko sekä pudotus helpottuu. Kakut eivät saa käydä missään kohtaa suodatusta ja pesua ”kuivilla”. Muuten kakut saattavat halkeilla ja pesuvesi menee läpi suurimmiksi osin halkeilleista kohdista, eivätkä kakut pesydy. Kakkuja ei saa suodattaa myöskään niin suuriksi, että välit menevät kiinni. Tällöin kakut eivät myöskään pesydy ja ne joudutaan palauttamaan takaisin suodatusvaiheeseen.

#### 3.4.2 Mooren kehikoiden lehtien suodatinkangas

Moore kehikoiden lehtien suodatinkankaan valintaan liittyy monia tarkastelukohteita. Suodinkankaan tärkeimmät ominaisuudet ovat suuri kapasiteetti ja kiintoaineen läpäisy suodoksen joukkoon (ei toivottu). Suodinkankaan ominaisuuksiin vaikuttaa myös kankaan sidostyyppit, eli kuinka loimet ja kuteet ovat sitoutuneet. Sidostyyppejä ovat esimerkiksi palttina, joka on yksinkertainen, tihein ja jäykin (yksi yli, yksi ali). Toinen käytetty sidostyyppi on toimikas, jonka tunnistaa raidoituksesta. Vielä kolmas käytetty sidostyyppi on satiini, joka on sidoksistaan johtuen pehmeää, joustavaa ja liukaspintaista. Teollisuuteen tuleville suodinkankaille tärkeää on myös lankatyypin oikea valinta, jotta se kestää vaaditut olosuhteet.



Kuva6 Sidostyyppejä: palttina, toimikas ja satiini /15/

Mooren kankaille on teetetty aikanaan tutkimuksia, jossa on tutkittu neliömassan ( $\text{g/m}^2$ ), paksuuden (mm) ja ilmanläpäisyn ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ ) kehitystä seuranta-aikana. Lisäksi tutkittiin Si-pitoisuutta, loimen murtolujuutta ja kuteen murtolujuutta.

### 3.4.3 Kehikkokierto ja kehikoiden kunnostus

Mooren kehikoita kierrätetään esi-, jälki- ja käsittelypesun välillä. Periaatteessa käsittelypesu tukkii kehikoita ja esipesun pitäisi aukaista kehikoita. Kehikoiden tukkoisuuden ajan kuluessa aiheuttaa kohonnut pii-pitoisuus.

Kehikkokierrosta huolimatta kehikot tukkeentuvat ajan kuluessa. Mooren kehikoita kunnostetaan kehikkoryhmän toimesta ympäri vuoden. Kehikon perushuollon tarpeellisuuteen vaikuttaa kankaiden tukkeutuminen, ajohäiriöt prosessissa ja määrätyt laadut sekä erilaiset tekniset viat kehikossa kuten törmäyksestä hajonneet kankaat yms. Perushuollossa kehikko ja rakenne pestään hyvin, lehdet riisutaan ja paikataan. Lisäksi lehtiin vaihdetaan uudet kankaat. Perushuollon jälkeen on tärkeää huomioida, että kehikko otetaan ensin esipesuun. Muuten kehikon toiminta-aika ennen seuraavaa huoltoa lyhenee. Kehikkoja korjataan vuosittain noin 45. Kun kehikkoja on kaikkiaan noin 60, tulee kehikkojen huollolle väliä noin puolitoista vuotta riippuen kehikon kunnosta.

## 3.5 Analyysimenetelmät

Työssä käytettiin analyysimenetelmiä, joilla pyrittiin selvittämään Moorella käytettävien eri apuaineiden vaikutusta suodattavuuteen uunisuotimella.

### 3.5.1 Larox 25-laboratoriosuodin

Larox 25-laboratoriosuotimella tutkittiin koeajon aikana Mooren apuaineen vaikutusta suodattavuuteen tuubeilla. Suodatusajaksi vakioitiin 3 minuuttia. Kokeissa mitattiin suodoksen määrää ajan funktiona. Myös lietteen määrä oli vakioitu 100 millilitraan. Suodatuspaine oli noin 6 baaria. Suodatuksen jälkeen mitattiin syntyneen kakun

paksuus. Kokeen tärkein määrittäminen oli kuitenkin kiintoainepitoisuuden määrittäminen (3.5.2).

Huomioon otettavia asioita testauksissa oli suodatettavan lietteen pH, sakeus ja lämpötila, jotka mitattiin ennen suodatusta. Suodatettavan lietteen lämpötila saatiin vakioidua lähelle prosessin todellista lämpötilaa (40 °C) temperoimalla näytettä muutamaksi tunniksi lämpökaapissa 45 °C-asteessa. Suodatuksia tehtiin yhdestä näytteestä aina kolme tai kaksi rinnakkaismäärittäystä. Vertailun vuoksi otettiin näyte myös 31-tuubien syötöstä, jossa käytettiin koko ajan samaa vanhaa apuainetta.

Suuntaa käytetyille arvoille ja suodatusajalle saatiin syksyllä tehdyistä koeajosta, jossa testattiin suodatusapuainetta vaikuttamista samalla menetelmällä.

### 3.5.2 Mettler Toledo HG53 - Halogen Moisture Analyzer

Laitteen avulla voidaan määrittää kiintoainepitoisuus näytteestä. Laite toimii termogravimetrisellä periaatteella. Halogeenisäteilyä kuivattaa vaakakupille asetettua näytettä lämpöanturilla valvotuissa olosuhteissa. Samanaikaisesti laitteen sisälle rakennettu tarkkuusvaaka punnitsee koko ajan näytettä. Höyrystyvät aineet (vesi) haihtuvat näytteestä.

Suodatuskokeiden kakuista otettiin edustava näyte, joka asetettiin taaratulle vaakakupille. Analyysin nopeuttamiseksi paras tekniikka oli painella näyte ohueksi kerrokseksi vaakakupille. Koska näyte oli tarpeeksi kuivaa, näin voitiin tehdä tekemättä suurta virhettä (ei tartu sormiin). Näytettä otettiin vaakakupille muutama gramma. Kuivauslämpötilaksi suodatuskakuille valittiin 150 °C-astetta. Kaikki näytteet analysoitiin samalla tavalla.

Larox 25- suodinkakkujen lisäksi laitteella analysoitiin vertailunäytteet prosessista linjojen 21 ja 31 suodinkakuista.

### 3.6 Ralas, Portaali, LIMS

Ralas, Portaali ja LIMS ovat tietojärjestelmiä, joita työssä käytettiin paljon hyväksi. Kaikki mittausdata tallentuu Ralas-järjestelmän arkistoon, josta tallennettu data voidaan myöhemmin etsiä. Arkistoissa on eri kansioita johon data tallentuu. Uusi data tallentuu aina vanhimman datan päälle arkistossa. Arkistoja on 10 minuutin arkisto (tallentaa mittautiedot kymmenen minuutin keskiarvolla), tunnin arkisto (tunnin keskiarvolla), 8 tunnin arkisto (8 tunnin keskiarvolla), päivän, viikon ja kuukauden arkisto. Mitä suurempi on keskiarvon mittausväli, sitä kauemmin data säilyy arkistossa. Esimerkiksi tunnin arkiston data säilyy järjestelmässä 400 päivää, näin ollen tiedonhaku arkistosta on varsin kätevää.

Portaali on itse asiassa osa Ralas-järjestelmää. Portaaliin tallentuu manuaalisesti ja automaattisesti täytettävät raportit. Lisäksi Portaaliin on tehty tietokantoja, jotka piirtävät raporttien perusteella graafisia kuvaajia (esimerkiksi esipesun pudotus-, suodatus ja pesuajat).

LIMS-järjestelmä on Sachtlebenin laboratorion tietojärjestelmä. Kaikki analyysit tallentuvat kyseiseen järjestelmään.

## 4 KOEAJOON VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

### 4.1 Saostus

Saostuksesta seuranannan kohteena oli pääosin panosraportin tiedot. Panosraportin tietojen avulla pystyttiin määrittämään kuinka paljon tarkasteltavalla aikavälillä valmistuu Moorelle pumpattavia saostuspanoksia sekä saostuspanosten ominaisuuksia, joita voidaan käyttää hyväksi, kun halutaan määrittää Mooren esipesun ja jälkipesun panoskokoja. Panosraportista käy ilmi esimerkiksi panoskoko, väkevän liuoksen (titaanin) prosenttiosuus, lisättyjen ytimien määrä sekä tarkat ajat.

## 4.2 Flokkauskemikaalin liuotus ja käyttö

Testattava flokkauskemikaali liuotettiin sille sopivalla laitteistolla Mooren alakerrassa. Laitteiston käyttö toimii sekvenssillä. Sekvenssi annostelee tarvittavan määrän jauhetta varastosiilosta 353.22 ja vettä sekoitussäiliöön 353.24. Liuosta kypsytetään tietty aika (koeajoissa 30-60 min), jonka jälkeen liuos pääsee valumaan välisäiliöön. Välisäiliöstä liuos pumpataan letkupumpulla varastokonttiin (1 m<sup>3</sup>), josta se johdetaan 2-Mooren apuainepumpulle. 2-Mooren apuaineen virtausmäärälaskurin asetusarvoa muuttamalla voidaan vaikuttaa varastokontin pinnankorkeuteen (asetusarvon saavuttaessa pumppautuu uusi panos). Yhden liuotuslaitteistolla valmistetun panoksen koko on 486 litraa. Liuotussekvenssin ja apuainelaskurin ollessa ON-asennoissa tarvitsee pitää huolta ainoastaan siitä, että varastosiilossa on tarpeeksi kemikaalia ja varastokontin pinta pysyy sopivalla tasolla (300 - 800 l).

Apuaineen valmistuksessa otetaan huomioon liuoksen viskositeetti. Käyttöväkevyys määritellään viskositeetin mukaan. Vertailuviskositeettina on käytetty alkuperäisen apuaineen viskositeettia. Apuaineesta riippuen käyttöväkevyys valmistetulle liuokselle oli 0,2 % - 0,4 %.

Flokkulointiaineiden säilytyksessä tulee ottaa huomioon valmistetun liuoksen säilyvyys. Tavarantoimittajalta saadun ohjeen mukaan 0,5 %:sta varastoliuosta voi säilyttää normaaliolosuhteissa viikon. Laimeata käyttöliuosta 0,05-0,1 % tulisi varastoida ohjeen mukaan korkeintaan vuorokausi. Ensimmäisen apuaineen kohdalla ei vielä tajuttu ottaa vertailunäytteitä, mutta toisen aineen kohdalla ymmärrettiin, että kontissa olevaa tuotetta olisi hyvä verrata varastosäiliön tuotteeseen, jossa on ainoastaan tuoretta näytettä. Varastokontti ei kuitenkaan pääse tyhjentymään kokonaan missään vaiheessa, joten mukaan jää myös vanhemman panoksen flokkulanttia. Laatu tarkkailtiin laboratorioon lähetettävillä näytteillä, joista mitattiin viskositeettia. Tuloksien perusteella varastokontissa olevan tuotteen viskositeetti pysyi samana kuin sekoitussäiliön kypsytetty tuote.

Koko tehtaan koeajossa apuaineen liuotus suoritettiin liuotuslaitteistolla, josta tuote voidaan pumpata kaikille tehtaille. Laitteisto toimii muuten oikeastaan samalla systeemillä kuin koeajon laitteisto, mutta panoskoko on isompi (1600 l). Siilosta syöte-

tään apuainepulveria ruuvin avulla tietty aika (ei vaakaa). Ruuvi on kalibroitu niin, että se osaa laskea tarvittavan ruuvin pyörimisajan, jotta saadaan haluttu käyttöväkyys (0,4 %). Pulveri imetään imulinjan avulla kypsytys säiliöön 530.02, johon ajetaan samanaikaisesti laimennusvettä. Kypsytysajan (60 min) jälkeen valmis panos pudotetaan välisäiliöön 531.01, josta tuotetta pumpataan 1- ja 2-tehtaan säiliöön 332.11 ja 3- ja 4-tehtaan säiliöön 332.31.

Tuotteenvaihto apuaineelle täytyi miettiä tarkkaan. Säiliö 531.01 uskallettiin vajauttaa noin 15 %:iin ja sitä seuraavat säiliöt noin 50 %:iin. Alemmas niitä ei voitu vajauttaa, koska altaissa oleva mahdollinen kiintoaine ja muu sakka olisivat voineet lähteä liikkeelle pohjasta ja seinistä ja aiheuttaa ongelmia apuainelinjoissa ja Moorella.

### 4.3 Esipesu

Esipesussa seurattiin kuinka eri apuaineet vaikuttavat suodatettavuuteen Moorekehikoilla. Kakkujen paksuutta käytiin mittaamassa aika ajoin. Seurannassa oli myös suodatus-, pudotus- ja pesuajat. Yhteistyö tuotannon kanssa oli myös erityisen tärkeää, jotta saatiin palautetta apuaineen vaikutuksesta prosessiin.

Tarvittaessa suodatusapuaineen määrää muutettiin prosessikehityksen toimesta. Myös tuotannolla oli mahdollisuus muuttaa annostelun määrää ja prosessin niin vaa tiessa käyttöpäällikön luvalla vaihtaa koko apuaine vanhaan toimivaan apuaineeseen.

Esipesun panoskokoa tutkittiin Portaalien panostietojen kautta. Saostuksen panostietojen ja esipesun panostietojen kautta oli mahdollista määrittää suhteellisen tarkka panoskoon keskiarvo pitkällä aikavälillä. Yksittäisen panoskoon määrittäminen oli melko hankalaa. Suodatusaltaihin tulevan titaanilietteen virtausmittaus kertoo kokonaisvirtauksen kaikkiin kolmeen eri suodatusaltaaseen (311). Lisäksi suodatuksen alussa on käytössä suodoksen kierrätys takaisin suodatuksen syöttösäiliöön 305. Linjassa ei ole myöskään sakeusmittaria. Suuntaa antava sakeus saadaan saostuksen poistosta, mutta sakeus 305-säiliössä muuttuu hieman suodoksen kierrätyksen takia.



Esipesun pudotus-, suodatus-, ja pesuaikoja oli helpointa seurata Portaalista, johon piirtyi trendiä koko ajan kyseisistä ajoista esipesupanosraportin perusteella. Portaalin raporttien avulla voitiin laskea myös keskiarvot pudotus-, suodatus- ja pesuajoille.

#### 4.4 Jälkipesu

Jälkipesussa seurailtiin oikeastaan samoja asioita kuin esipesusta. Myös jälkipesun ajat tallentuivat ja piirtyivät Portaaliin, mistä niitä pystyi seuraamaan. Jälkipesussa panoskoon muutos ei ole niin selkeää, koska suodatusaika on paljon lyhyempi. Suodatusaikaa on helpompi pidentää ilman että se vaikuttaa prosessiin toisin kuin esipesussa, jossa suodatus- ja pesurytmi on tarkempi, jotta tuotanto pysyy aikataulussa.

Jälkipesun pesutulos oli myös seurattava asia, jotta kaikki rauta peseytyisi raja-arvoonsa.

#### 4.5 Kehikkokierto

Kehikkokierrosta tarkkailun kohteena oli lähinnä se johtuvatko yksittäisten suodatuksien pudotus- ja suodatusongelmat huonosta kierrätyksestä. Kehikkokierron raportista voi myös päätellä, mitkä kehikot ovat huonossa kunnossa (käytetään vain tilanteen vaatiessa).

#### 4.6 Suodatus ja uunisyöttö

Koeajon aikana tutkittiin myös miten uunisuoitimet käyttäytyvät. Koeajoapuaineella ei uskottu olevan enää suoraa vaikutusta suotimien toimintaan, mutta esimerkiksi edellisen koeajon aikoihin suotimilla oli ongelmia. Suotimilta tarkkailtiin sekä 21- että 31-linjoja. 31-linja oli vertailussa, koska linjassa käytetään vanhaa toimivaa apuainetta, vaikkakin tuote on eri. Suotimilta otettiin näytteet sekä 21- että 31-linjalta ennen tuubisuoitimia säiliöistä 354.23 ja 354.33 ja näytteille tehtiin suodatuskokeet (3.5.1 ja 3.5.2). Lisäksi otettiin kiintoainepitoisuusnäytteet hihnoilta ennen 21- ja 31-uunia.

21-uunilta seurattiin lähinnä onko prosessissa jotain ongelmia, jotka vaikuttavat uunin syöttöön. Lisäksi voitiin tarkastella onko apuaine vaikuttanut raudan peseytyvyyteen Moorella uuninpoiston  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -pitoisuudesta.

#### 4.7 Flokkulointiaineiden laboratorikokeet

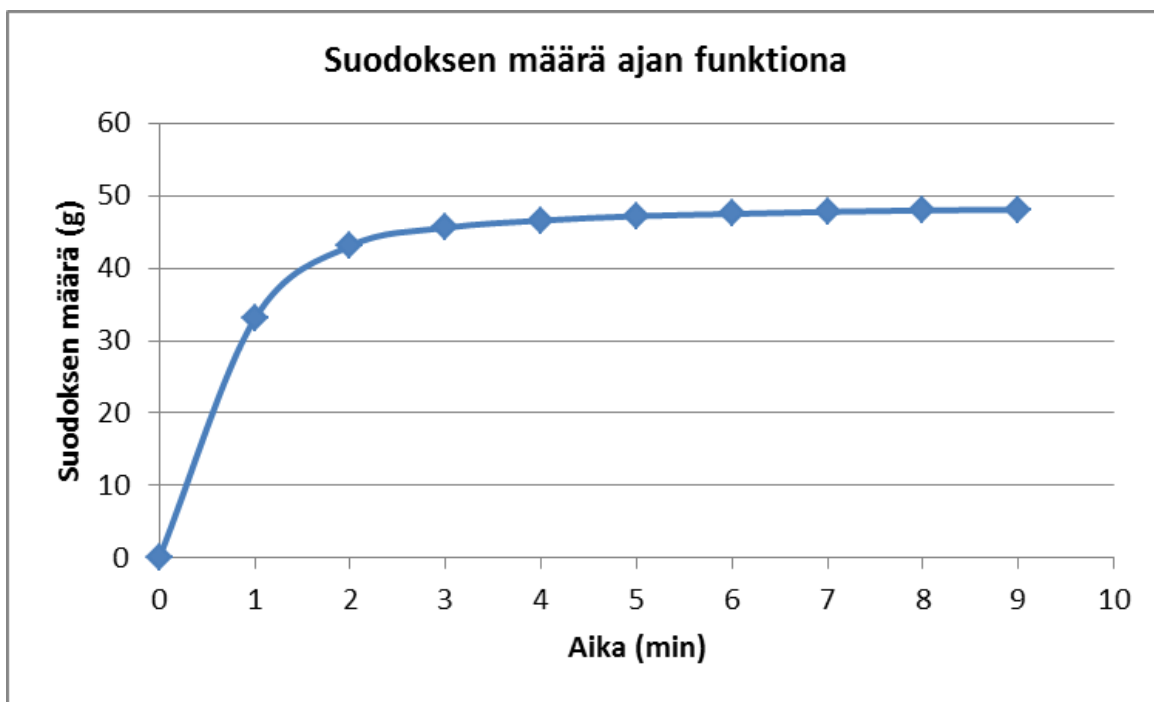
Kesällä 2013 Sachtlebenilla testattiin jo laboratorikokein Moorelle soveltuvia apuaineita. Testaukset tehtiin Sachtlebenin omalla testausmenetelmällä. Testeissä Moorelta haettu näyteliuos laimennettiin ja laimennettua näytettä otettiin mittalasiin. Testissä mitattiin matka, jonka ylite oli kirkastunut 30 minuutin laskeutuksella. Annosteltu apuainemäärä oli 13 ppm laskettuna laimentamattomaan näytteeseen. Tulosten perusteella voitiin tehdä jonkinmoisia johtopäätöksiä apuaineen toimivuudesta.

## 5 TYÖN TULOKSET

Työn tuloksissa käsitellään erikseen kunkin aineen koeajoa. Lisäksi yhteenveto kappaleessa vertaillaan saatuja tuloksia toisiinsa. Työn tuloksiin on kerätty myös tiedot suodatuskokeista. Koeajot suoritettiin keväällä 2014.

### 5.1 Suodatuskokeet uunisuotimien lietteille

Vertailussa oli siis 21-linjan suotimelle syötettävä liete ja 31-linjan suotimelle syötettävä liete. Koska itse suoritettujen laboratorikokeiden perusteella ei tuloksissa ollut juuri minkäänlaista vaihtelua eri Mooren apuaineiden kanssa, ei suodatuskokeita syöttölietteestä tarvinnut alun jälkeen ottaa kuin silloin tällöin. Suodatusajaksi valittu kolme minuuttia oli käytössä jo syksyn suodatuskokeissa. Lisäksi ensimmäisenä suodatuksena suoritettiin pidempi suodatus, josta nähtiin, että suurin osa Larox-laboratoriosuotimella puristettavissa olevasta vedestä suodattuu jo ensimmäisen kolmen minuutin aikana.



Kuva7 Suodatustesti, suodatusajan määrittäminen

Tulosten lukuarvoista voi nähdä, että suodatuskokeen jälkeinen kiintoainepitoisuuden määrittäminen antaa aina lähes saman arvon. Mikään kolmesta eri apuaineesta ei tee selvää muutosta kakun kiintoainepitoisuuteen. Näin ollen suodatusapuaine Moorella ei suoraan vaikuta suodatettavuuteen tuubeilla ainakaan näiden testien perusteella. Lisäksi vertailukohteena 31-linjan kokeet, jossa oli koko kokeiden ajan apuaine xx. Vaihtelu kakun kiintoainepitoisuuden tuloksissa oli samankaltaista kuin 21-linjalla. 31- linjalla oli kokeiden alun aikana tuotteena 405. Tuote vaihtui RDI:ksi noin 31.1. Tuotteena 21- linjassa oli koko ajan RDI.

## 5.2 Koeajoapuaine xx

Ensimmäisenä testattavana koeajoapuaineena oli Kemiran suosittelema xx, joka oli toiminut laboratorion laskeutuskokeissa hyvin. Apuainetta oli aiemmin testattu 2-linjalla jo syksyllä. Silloiset tulokset eivät olleet kovin lupaavia. Syyksi luultiin huo- noa laimennusvedenlaatua, jonka pH pääsi vaihtelevaan ja saattoi käydä ajoittain yli

7. Flokkulantti hajoaa yli 7 pH:ssa. Niinpä liuotuslaitteistoon tuleva vesi tuli vedenpuhdistamolta ja laatu oli tasaisempaa.

Koeajo xx:llä aloitettiin 8.1.2014. Varsin nopeasti oli huomattavissa suodatettujen kakkujen huonontuminen. Apuaineen määrä pudotettiin kokeen alussa x ppm:ään, mutta se nostettiin varsin nopeasti xx ppm:ään. Koeajon aikana kakkujen pinnat alkoivat muodostaa epätasaisia kakkuja, jotka olivat ylhäältä selvästi ohuempia. Koeajoa yritettiin jatkaa ehkä turhankin pitkään ja vanhemmat kehikot tukkeutuivat varsin pahasti. Pudotusajat 2-linjalla kasvoivat koeajon loppua kohden selkeästi (ks. Kuva9). Koeajo lopetettiin 19.1.2014 viikonloppuna käyttöpäällikön toimesta ja siirryttiin vanhaan apuaineeseen.

#### 5.2.1 Panoskoon xx määrittäminen

Panoskoko määritettiin seuraavalla tavalla (esimerkki xx-koeajon ajalta):

1. Valitaan tutkittava aikaväli (mielellään vähintään viikko), esim. 10.1 - 19.1.2014.
2. Ladataan Portaalista panostiedot saostuksesta, esipesusta ja jälkipesusta kyseiseltä ajalta (10.1 - 19.1).
3. Määritetään aikavälin saostuspanosten kokonaismäärä (tonnia) saostusraportista. (5247,92 t)
4. Lasketaan aikavälin saostusraporteista keskimääräinen titaanin ( $\text{TiO}_2$ ) väkevyyden. (13,72)
5. Lasketaan saostusraportista aikavälin aikana lisättyjen ytimien kokonaismäärä (litraa). (455 444 l)
6. Haetaan LIMS-järjestelmästä aikavälin varastoytimien  $\text{TiO}_2$ -pitoisuus (g/l) (30,77 g/l)
7. Lasketaan aikavälin panosten  $\text{TiO}_2$  määrä (väkevä + ytimien mukana tullut) (734,03 t)
8. Otetaan huomioon saalis (paljonko saostuu kaikesta  $\text{TiO}_2$ :sta). Voidaan käyttää kerrointa 0,95 (LIMS). (697,33 t)
9. Määritetään aikavälin esipesun panosten määrät esipesuraportista. (133 kpl)

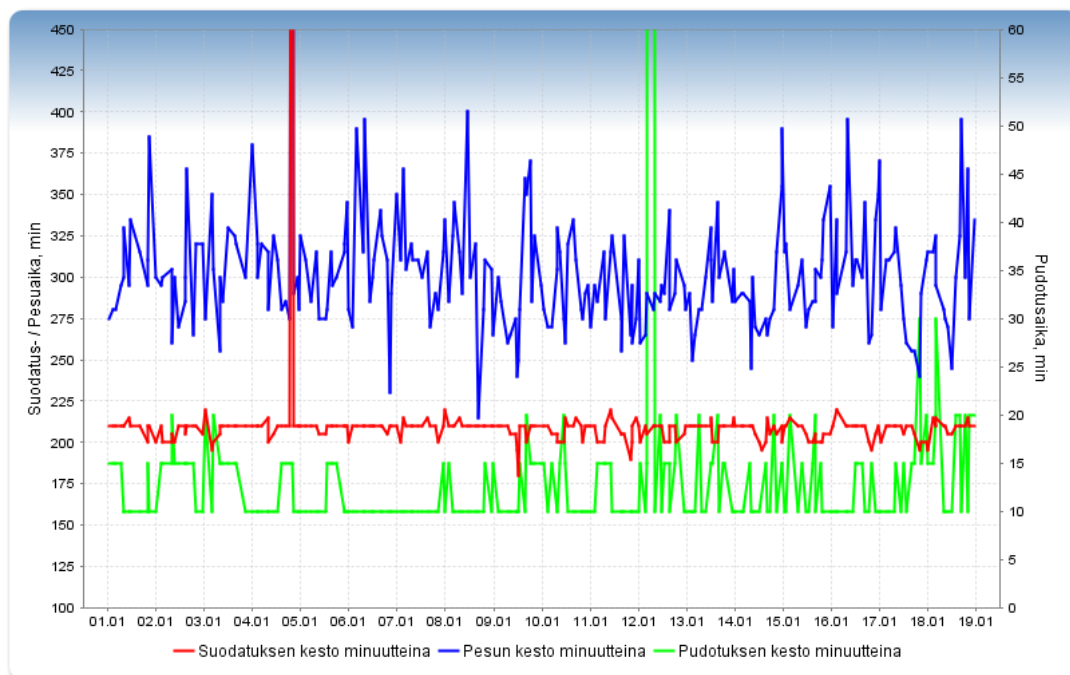
10. Lasketaan keskimääräinen panoskoko aikavälille ( $697,33 \text{ t} / 133 = 5,24 \text{ t}$ )
11. Määritetään aikavälin jälkipesun panosten määrät jälkipesuraportista. (94 kpl)
12. Lasketaan keskimääräinen panoskoko aikavälille ( $697,33 \text{ t} / 94 = 7,42 \text{ t}$ )

#### 5.2.2 xx suodatus-, pesu- ja pudotusaika esipesussa ja jälkipesussa

Keskimääräiset suodatus-, pesu- ja pudotusajat määritettiin seuraavasti (esimerkki xx koeajon ajalta):

1. Ladataan Portaalista tutkittavan aikavälin suodatus-, pesu- ja pudotusajat taulukkomuodossa. (10.1-19.1.2014)
2. Tarkastetaan Exceliin siirretyn taulukon lukemat silmämääräisesti. Mukana yleensä ”haamusuodatuksia” ja ylipitkiä aikoja, jotka ovat virheellisiä. Korjataan näiden ajat järkeviksi, koska esimerkiksi suodatusaika 1480 minuuttia aiheuttaa jo selvää virhettä keskimääräisessä ajassa.
3. Lasketaan keskiarvot aikavälin suodatus-, pesu ja pudotusajoille. (ep-suodatus 207 min, ep-pesu 295 min, ep-pudotus 13 min)

Tarkasteltavia aikoja voi seurata myös kätevästi Portaaliin piirtyvältä trendiltä. Portaaliin piirtyvään trendiin tulee mukaan myös virheelliset ajat (isot piikit, jotka menevät yli y-akselin maksimiarvon), koska trendi piirtyy suoraan raporttien pohjalta.



*Kuva 8 Esipesun trendejä ennen koeajoja ja x koeajon aikana (koeajo 8.1.2014-19.1.2014)*

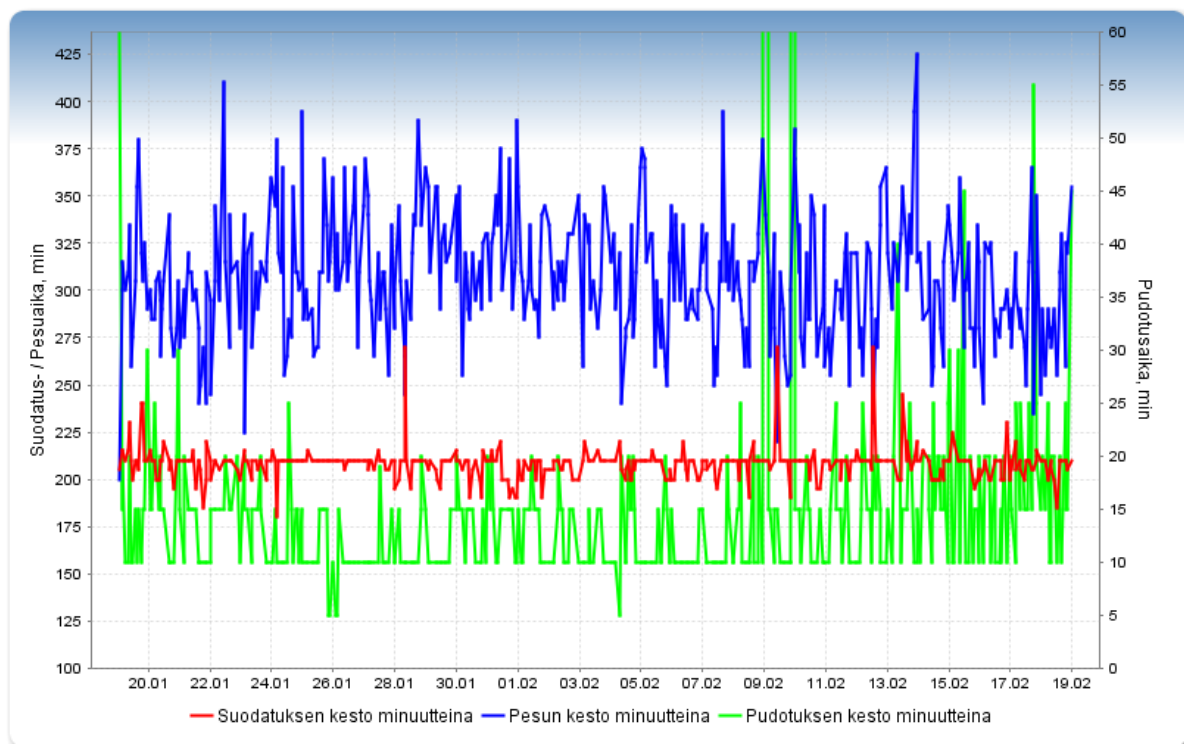
Kuten kuvaajastakin voi päätellä, koeajon edetessä pudotusajat alkoivat selkeästi kasvaa. Suodatuksen kesto ja pesun kesto olivat normaalit verrattuna tilanteeseen ennen koeajoja.

### 5.3 Koeajoapuaine yy koeajo 2-Moorella

Huonon apuainekoeajon jälkeen 2-Mooren prosessia jouduttiin elvyttämään vanhalla toimivalla apuaineella reilu viikko. Prosessi normalisoitui lähelle lähtötasoa. Osa kehikoista oli kuitenkin edelleen tukossa xx-koeajon jäljiltä. Näin ollen uuden apuaineen testauksessa tuli ottaa huomioon 2-Mooren kehikoiden osittainen tukkoisuus. Koeajo suoritettiin 27.1 – 19.2.

Apuaineen koeajon aikana yy testattiin pääosin pitoisuudella x ppm. Pitoisuus oli pienen hetken x ppm, mutta prosessimiesten mielestä kakkujen koko pieneni pienemmällä apuainemäärällä ja varsin nopeasti määrä nostettiin takaisin x ppm:ään. Prosessihenkilöstön mielestä yy apuaine toimi varsin hyvin, oikeastaan yhtä hyvin kuin vanha. Tukkoisten kehikoiden pudotukset olivat edelleen melko hitaita. Voidaan

todeta, että valmiiksi tukkoiset kehikot eivät auenneet yy:n avulla. Tässä suhteessa vanha apuaine toimi hieman paremmin, joskaan ei sekään avannut tukkeutuneita kehikoita täysin. Uusia tukkeutuneita kehikoita ei kuitenkaan yy:n kanssa tullut. Panoskoot olivat samaa luokkaa ja parempia kuin vanhan apuaineen kanssa.



*Kuva9 Esipesun trendejä ennen koeajoa (19-27.01) ja yy-koeajon aikana 27.1-19.2*

Kuvaajalta on nähtävissä pudotusaikojen kasvu koeajon loppua kohti mentäessä. Vaikka trendi näyttää huolestuttavasti kasvavan, se ei tarkoita tässä vaiheessa apuaineen toimivan huonosti. Kuten jo aiemmin todettiin, pitkät pudotusajat johtuvat jo tukkeutuneista kehikoista. Tukkeutuneista kehikoista johtuen keskimääräinen pudotusaika nousi koeajon viimeisellä tarkastusvälillä 12 minuutista 16 minuuttiin. Suodatuksen muut parametrit pysyivät normaalilla tasolla esipesussa ja jälkipesussa.

Lietteen suodattavuuden (panoskoko), prosessihenkilöstön mielipiteiden ja prosessitutkimuksen omien huomioiden perusteella tultiin tulokseen, että Flopamin apuainetta voidaan testata koko tehtaalla. Apuaine 2-Moorella vaihdettiin takaisin vanhaan ja ryhdyttiin suunnittelemaan koko tehtaan koeajoa yy:llä.

#### 5.4 Koeajoapuaine yy koeajo koko tehtaalla

Flopamin testaus koko tehtaalla aloitettiin 26.2. Vaihto tehtiin koko tehtaalle lennosta (ei säiliön tyhjennyksiä). Apuaineen annosteluna pidettiin kunkin Moore-osaston normaalimääriä (vaihtelevat tehtaittain). Ainoastaan 4-moorella määrää pudotettiin alkuperäisestä, koska suhdessäädön asetus siellä oli lähes kaksinkertainen verrattuna muihin tehdaslinjoihin. Koeajossa ja annostelumäärissä on otettava huomioon, että jokainen linja on omanlaisensa. 1-tehtaalla ajetaan myös anataasia ja muilla linjoilla rutiilipohjaista tuotetta (saostuspanokset erilaisia). 3-moore on toiminnaltaan jostain syystä kaikkein stabiilein. Näin ollen jokainen tehdaslinja oli oma vertailukohteensa.

Koko tehtaan koeajo lähti liikenteeseen varsin lupaavasti. Kaikki seurattavat parametrit pysyivät varsin normaaleilla tasoilla kaikilla tehtailla. Koeajon aikana ongelmia alkoi kuitenkin ilmaantua hyvän alun jälkeen. 12.3.2014 päätettiin, että loppuja Flopam-säkkejä ei enää tyhjennetä varastosiiloon, vaikka alkuperäissuunnitelmassa oli tarkoitus ajaa kyseinen apuaine-erä loppuun. yy liuotus koko tehtaalle lopetettiin noin 16.3.2014 (viikonloppu, epäselvä merkintä päiväkirjassa). Apuainesäiliöistä kaikki tavara yy oli loppu 19.3.2014.

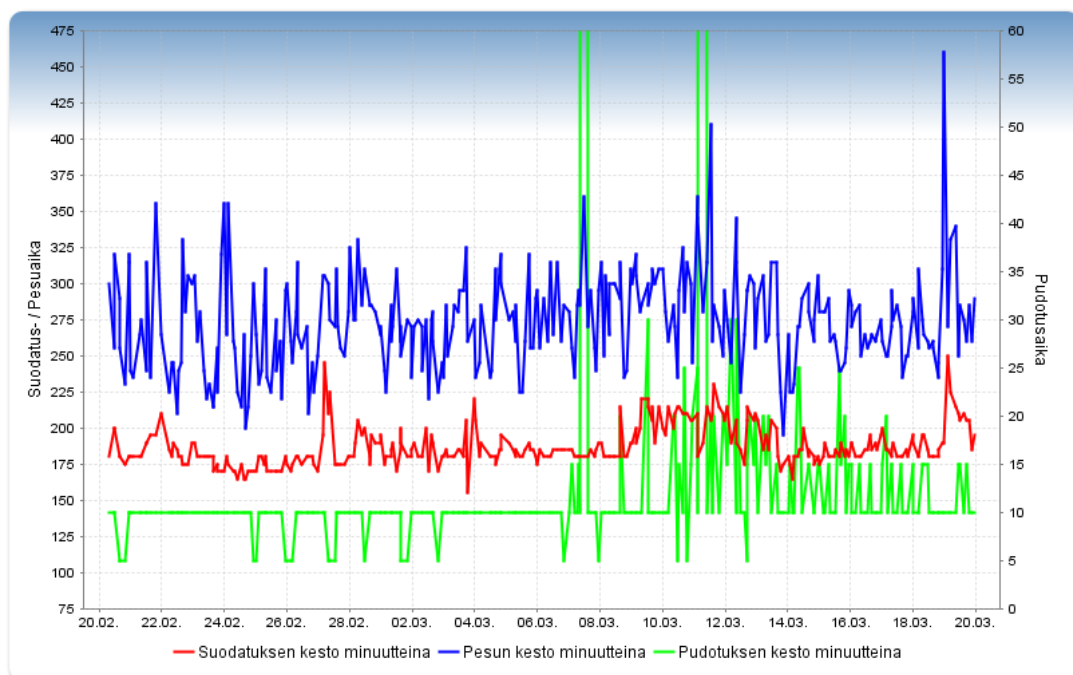
##### 5.4.1 Tulokset 1-tehtaalla

Koeajon aikana 1-tehtaan molemmissa linjoissa (11 ja 12) ajettiin anataasia. Koeajon alku vaikutti varsin hyvältä. Kaikki vertailtavat parametrit vaikuttivat oikein hyvältä. Parin viikon ajon jälkeen kehikot alkoivat kuitenkin tukkeentua. Suodatetut kakut olivat kooltaan surkeita ja erittäin epätasaisia. Lisäksi pudotusajat 12-linjalla miltei kaksinkertaistuivat keskiarvollisestikin.

Tilanteen näyttäessä todella huonolta tehtiin nopea päätös, että alkuperäisesti 2-tehtaan koeajoihin ohjelmoitu liuotuslaitteisto otetaan käyttöön toiselle 1-tehtaan linjalle ja linjalle ajetaan vanhaa apuainetta. Näin saatiin vertailukohdetta johtuvatko ongelmat tehdaslinjalla pelkästään apuaineesta ja parantuuko kehikko-ongelma heti apuaineen vaihduttua. Apuaine vaihdettiin 12-linjaan 11.3.

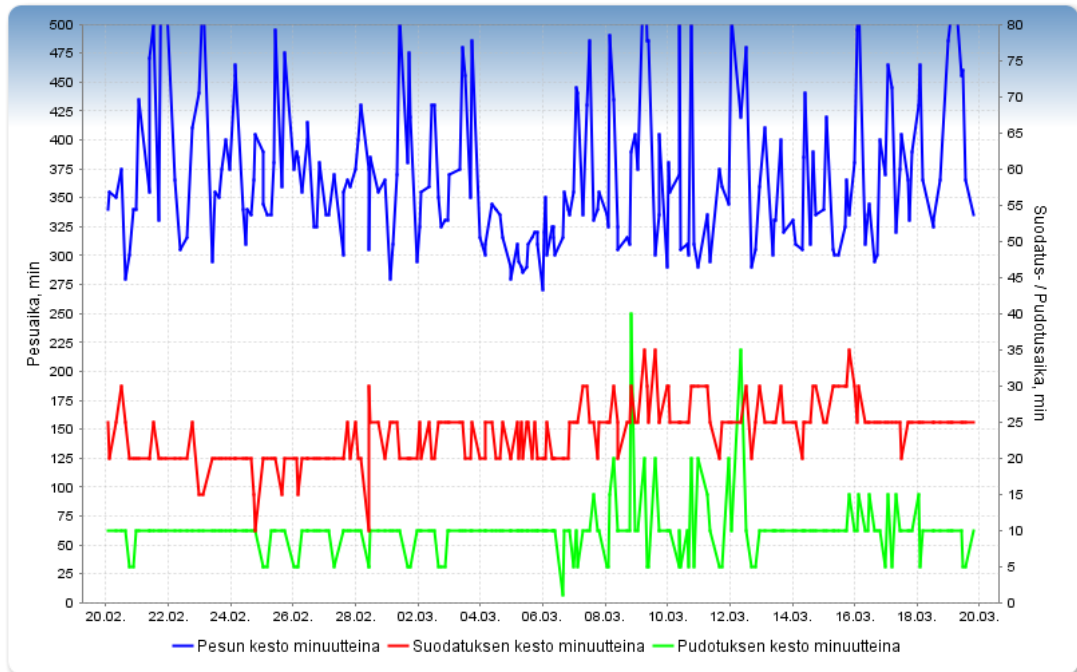


Huonon jakson jälkeen putoamisongelmat hellittivät hieman molemmilla linjoilla. Prosessihenkilöstö ei kuitenkaan pystynyt sanomaan selkeästi, että toinen linja toimi paremmin kuin toinen. Osa jopa luuli, että molemmille linjoille oli palautettu vanha apuaine. Näin voidaan todeta, että ongelmat tuskin johtuivat pelkästään apuaineesta. Epäilykset huonosta saostukselta tulevasta tavarasta olivat myös siitä syystä, että tilanne 1-Moorella meni huonoksi niin nopeasti. Jos apuaine olisi ainoa syyllinen, on oletettavaa että tukkiintuminen olisi tapahtunut hiljalleen, eikä kuin sormia napsauttamalla.



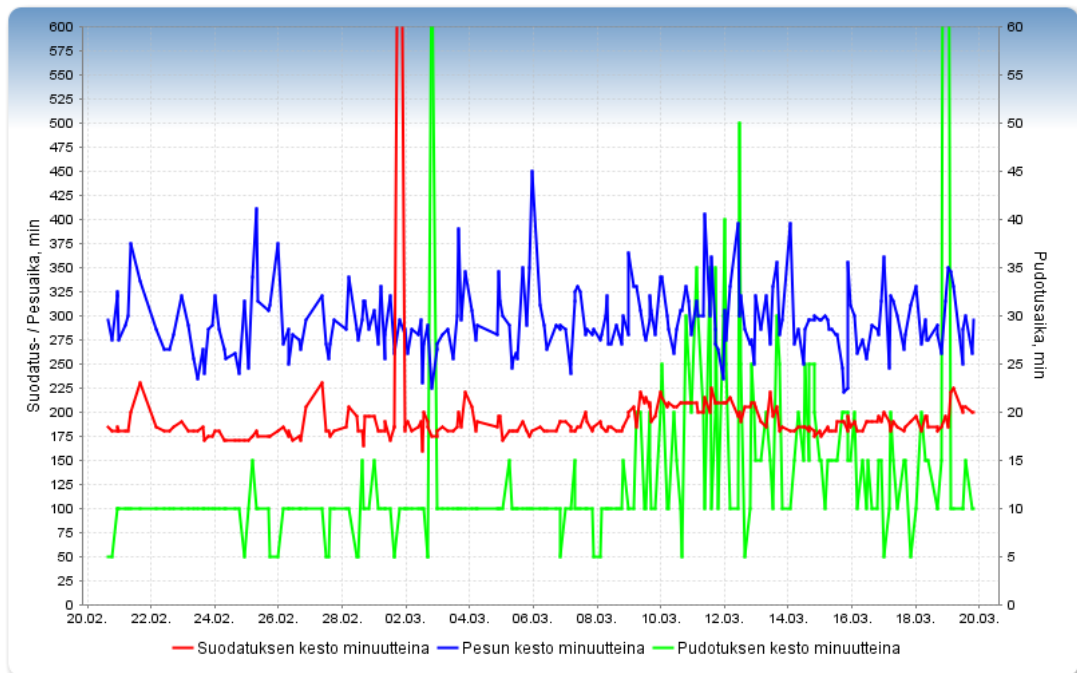
*Kuva10 11-linjan esipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 26.2-20.3*

Kuten yllä olevasta kuvaajasta voi nähdä, pudotukset linjalla alkoivat tökkimään varsin pahasti ja todella nopeasti yhtäkkiä.



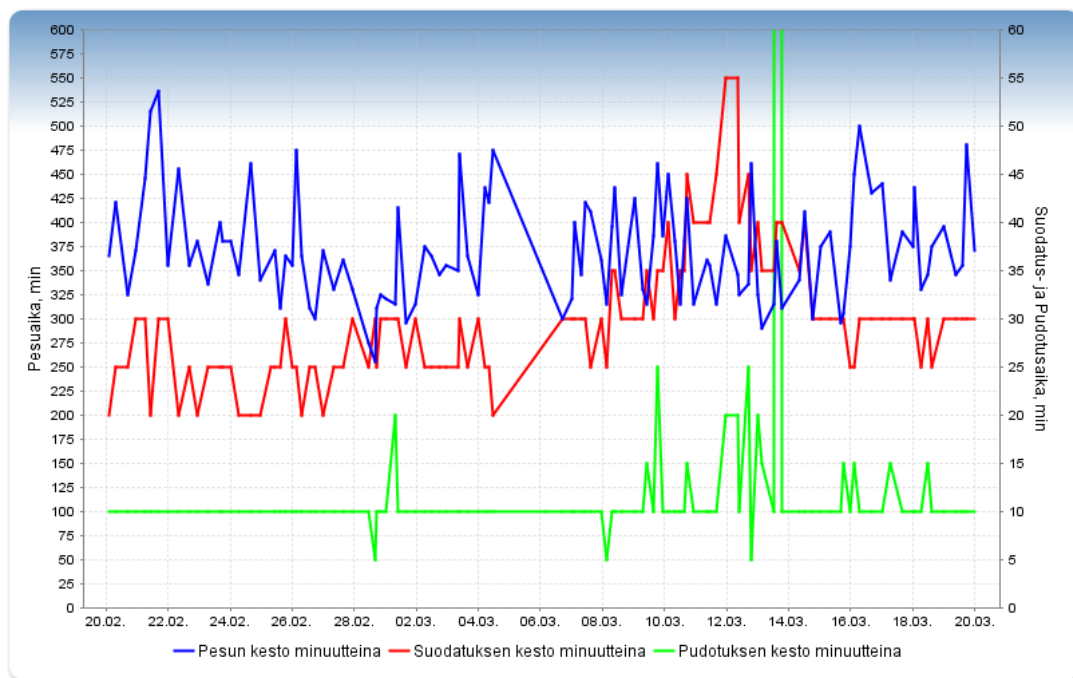
Kuva11 11-linjan jälkipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 26.2-20.3

11-linjan jälkipesun pudotuksetkin alkoivat vaikeutua. Lisäksi suodatuksen kesto on selkeästi kasvanut koeajojen aikana.



Kuva12 12-linjan esipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 26.2-20.3 (-> 11.3)

12-linjalla ongelmat esipesussa alkoivat samoihin aikoihin kuin 11-linjalla. 12-linjalla tehtiin apuaineen vaihto takaisin alkuperäiseen 11.3. 11- ja 12-linjan esipesun käyriä vertailemalla voi huomata, että toipuminen pahasta vaiheesta on samaa luokkaa, vaikka 12-linjalla apuaine vaihtui vanhaan paljon aikaisemmin. 11-linjalla tilanne ei myöskään enempää pahentunut yy:n aikana.



*Kuva13 12-linjan jälkipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 26.2-20.3*

Myös 12-linjan jälkipesussa suodatusaika kasvoi hieman ja pudotukset tökkivät jonkin verran.

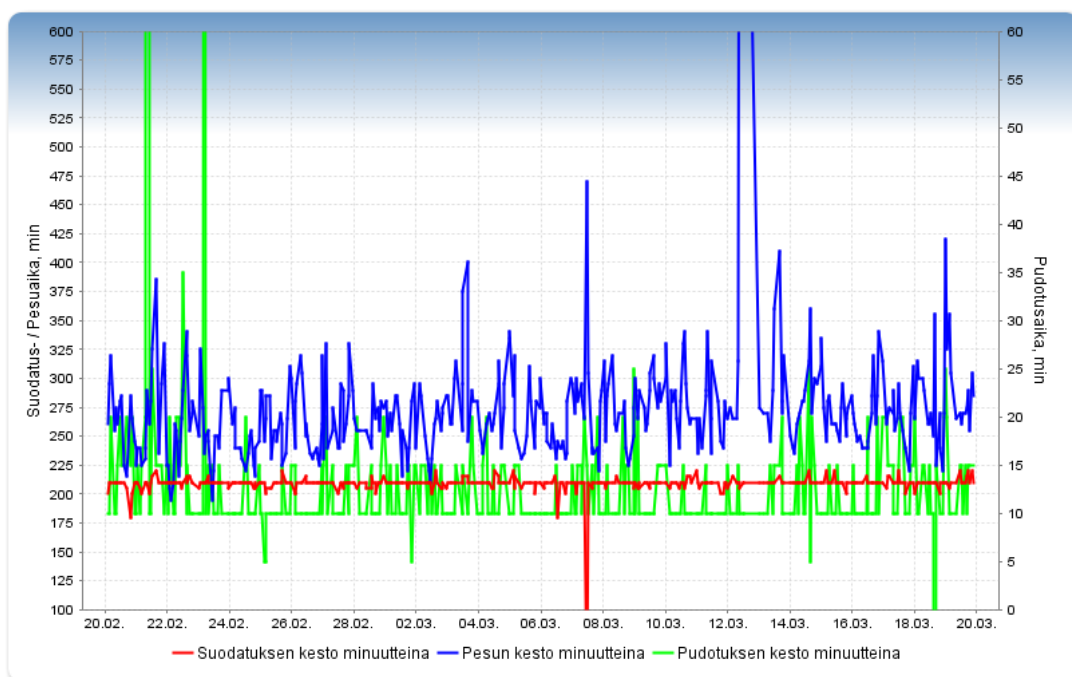
#### 5.4.2 Tulokset 2-tehtaalla

yy tuli takaisin 2-tehtaalle nopeasti. 2-tehtaalla kehikoiden tilanne oli jo tutun heikko xx-apuaineen tiimoilta. Koska yy:tä oli ajettu jo pitkään 2-tehtaalla, mitään mullistavaa ei ollut luvassa. 2-tehtaalla tilanne pysyi kutakuinkin samanlaisena kyseisen koeajopätkän ajan.

### 5.4.3 Tulokset 3-tehtaalla

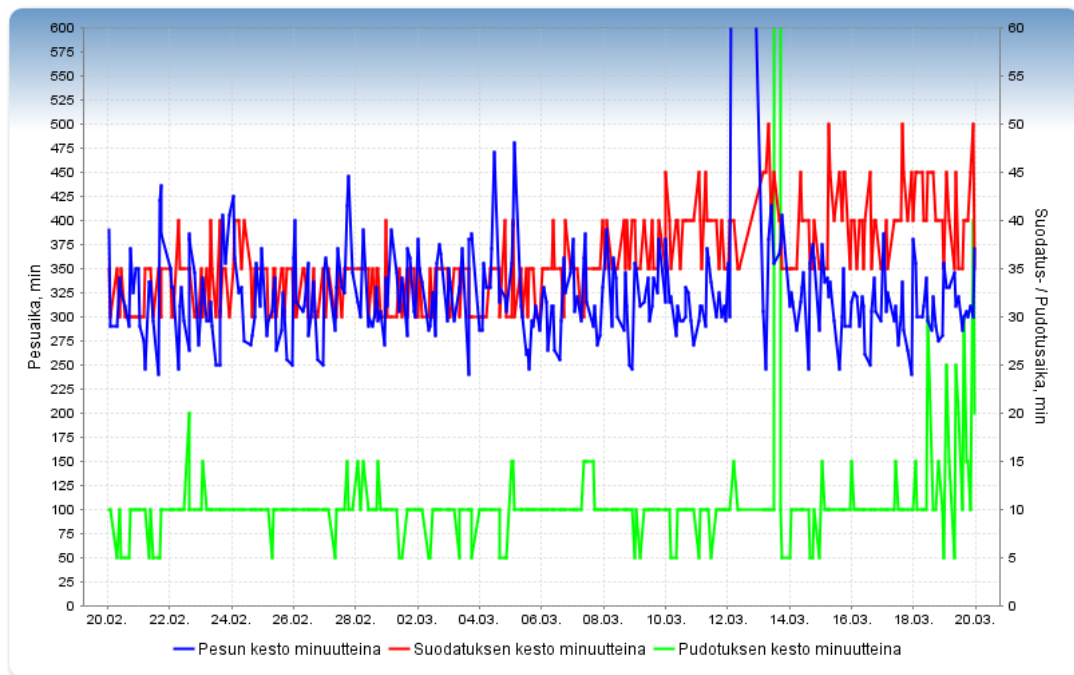
Ennen koeajoa oli tiedossa, että 3-Mooren prosessi on kaikkein stabiilein. Tarkkaa syytä tähän ei tiedetä. Kehikkokiertoraportteja tutkimalla selviää, että kierrätys 3-Moorella on selkeästi tehokkainta. Kehikot eivät ole missään prosessivaiheessa pitkiä aikoja (esi-, jälki-, käsittelypesu), vaan vaihdot tapahtuvat lähes koko ajan selkeällä rytmillä prosessivaiheesta toiseen. Tämä saattaa olla yksi osasy 3-tehtaan Mooren tasaisuuteen.

3-Moorella y y toimikin kaikkein parhaiten. Apuaineen määrä 3-Moorella on jo pitkään ollut alhaisin. Loppua kohden myös kolmosen kehikot alkoivat osoittaa tukkeutumisen merkkejä.



*Kuva14 3-Mooren esipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 26.2-20.3*

Kuten trendeistä näkyy, parametrit 3-Moorella pysyivät lähes samalla tasolla. Loppua kohden pidempiä pudotuksia tuli hieman normaalia enemmän.



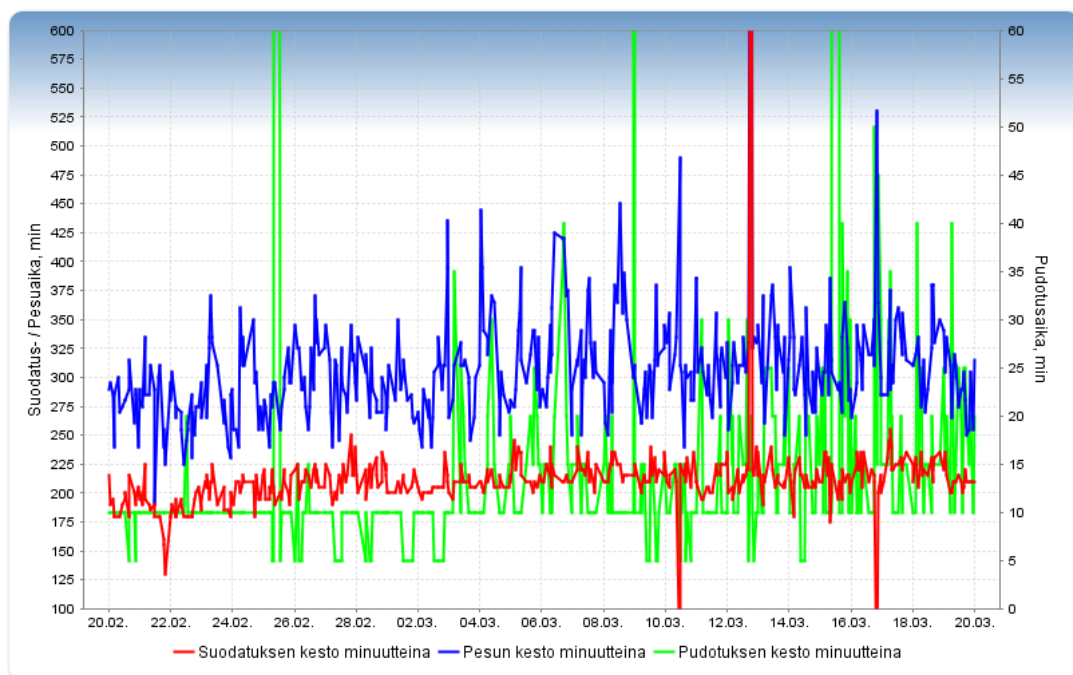
*Kuva15 3-Mooren jälkipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 26.2-20.3*

Jälkipesun trendeistä on huomattavissa suodatusajan pidentyminen ja pudotusaikojen kasvaminen loppua kohden.

#### 5.4.4 Tulokset 4-tehtaalla

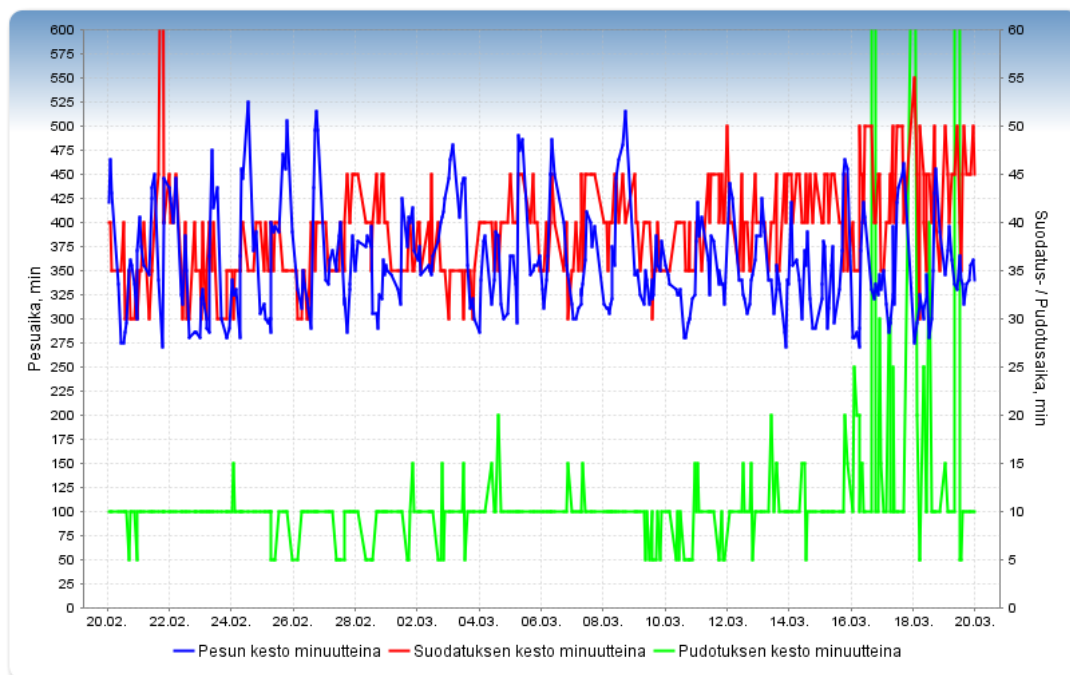
4-tehtaalla apuaineen määrä oli entuudestaan erittäin suuri, lähes kaksinkertainen verrattuna muihin tehtaisiin. Se, tarvitseeko tehdasosastolla käyttää niin paljon apuainetta, sai aikaan melkoista keskustelua. Ennen koko tehtaan koeajoa apuaineen määrää pienennettiin x ppm:stä x ppm:ään. Ajon alkaessa apuaineen määrää säädettiin vielä alaspäin x ppm:ään, koska ajatuksena oli että linja ei voi tarvita muihin linjoihin nähden niin paljon apuainetta. Tämä liian radikaali apuainevähennys saattoi olla osasyynä 4-Mooren ongelmiin, joita tuli uuden apuaineen koeajojen aikana. Kehikot 4-Moorella alkoivat tukkeutua varsin nopeasti ja osa tuotannosta leimasi oitisyyksi apuaineen ja apuaineen säännöstelyä koskevan ”kieltolain”. Ajon loppuvaiheessa apuaineen määrä vielä tuplattiin x ppm:ään, jotta nähtäisiin onko asialla suoraa vaikutusta. Suoraa vaikutusta parametreihin ei ollut

4-tehtaalla kehikot ovat isoimpia (44 lehteä) ja tuotannon ajovauhti suurin. Näin ollen ongelmat kehikoiden kanssa aiheuttivat prosessimiehille hieman kiirettä, koska myös pesuajat 4-tehtaalla hieman kasvoivat. Kääntöpuolena vielä apuaineen määrän annostelulle on pesukäyrien tiheys, jonka mukaan happojakeita ohjailaan. Liiallisella apuaineen määrällä käyristä voi tulla ”notkoselkiä”, jolloin väkevää happoa ei synny tarpeeksi ja kakut halkeilevat. Suurella apuainemäärällä 4-tehtaalla on jonkin verran ollut tätä ongelmaa. Pienellä apuainemäärällä koeajon aikana pesukäyrät olivat varsin hyviä.



*Kuva16 4-Mooren esipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 26.2-20.3*

Kuten kuvasta näkee esipesun pudotuksen ongelmat 4-Moorella olivat melkoisia. Myös pesuajat kasvoivat hieman.



*Kuva17 4-Mooren jälkipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 20.2-20.3*

Kehikoiden tukkeutuminen 4-mooren jälkipesussa näkyi selkeimmin pudotusaikojen kasvuna.

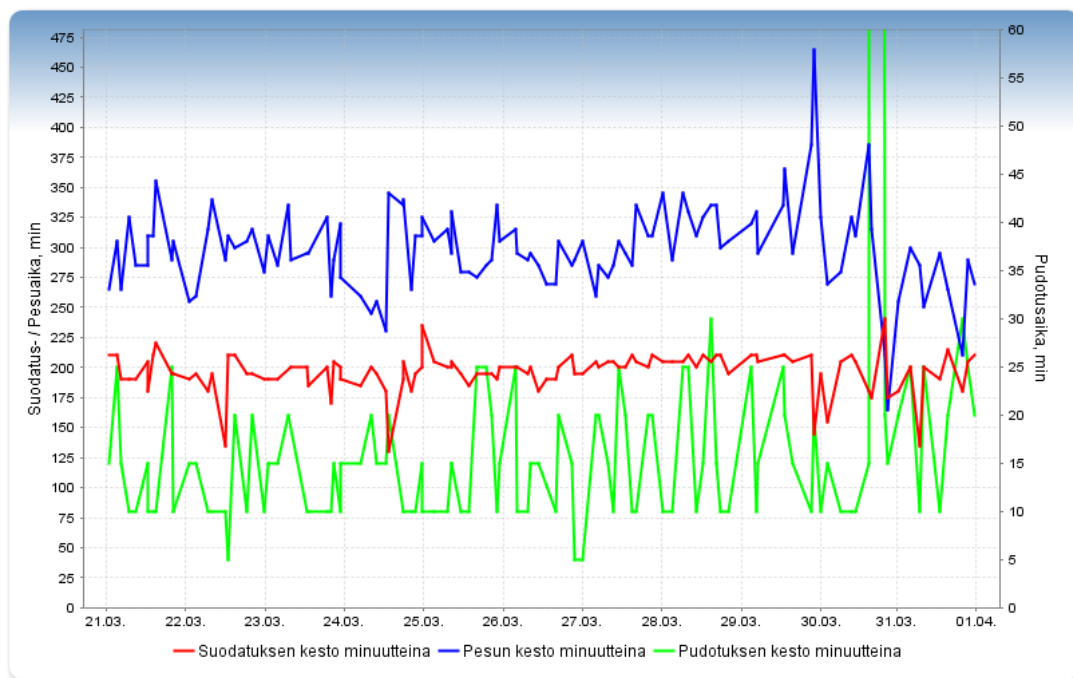
### 5.5 yy koeajo 1-tehtaan 12-anataasilinjalla

Viimeinen opinnäytetyön aikatauluun mahtunut koeajo päätettiin suorittaa 1-tehtaan 12-anataasilinjalla. Molemmilla 1-tehtaan linjoilla ajettiin anataasia ja 11-linjaan meni vanhaa apuainetta, joten apuaineiden toimivuuden vertailu oli ainakin teoriassa mahdollista. Kyseinen yy oli tavarantoimittajan suosittamaa ja molekyylipaino ja varaustiheys piti olla luokaltaan samaa kuin vanhalla apuaineella. Tilanne koeajon aloittamiseen ei ollut paras mahdollinen. Linjat olivat melkoisen tukossa vielä edellisen ajon jäljiltä. Koeajo aloitettiin 24.3.2014 ja lopetettiin 1.4.2014.

Johtuen sitten edellisestä apuaineesta tai uudesta apuaineesta osaan kehikoista suodattuneet kakut olivat kuoppaisia, todella ohuita ja vaikeasti pudotettavia. Prosessihenkilöstön mielipiteet 11- ja 12-linjan eroista olivat hieman ristiriitaisia. 11-linjan

tavara ei ollut ainakaan huomattavasti parempaa. Koeajon tuloksia hämäsi se, että pari kehikkoa oli todella surkeassa kunnossa.

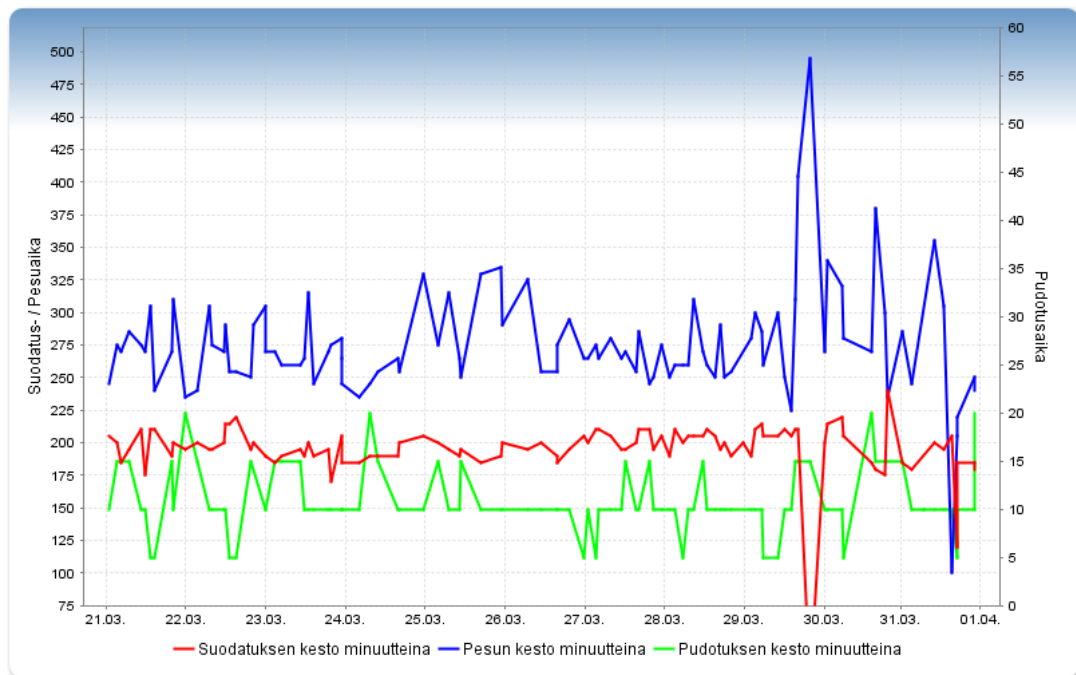
Anataasilinjojen ongelmien vuoksi syytä ongelmiin Moorella lähdettiin kunnolla etsimään myös aikaisemmasta prosessivaiheesta – saostuksesta. Saostusreseptejä ja ohjelmia muokattiin koeajon aikana hieman ilman suuria tuloksia.



*Kuva18 1-Mooren 12-anataasilinjan esipesun trendejä ennen koeajoa ja koeajon aikana 24.3-1.4*

Kuten kuvaajasta voi päätellä, ei tilanne pahentunut radikaalisti koeajon aikana suhteessa esimerkiksi pudotusaikaan, joka oli jo valmiiksi huono. Toisaalta seuraavasta kuvaajasta, jossa on 1-Mooren 11-linjan trendejä voi huomata tilanteen olevan pudotusaikojen suhteen paljon vakaampi (vanha apuaine). Pudotusaikoja vertailtaessa on otettava huomioon, että 12-linjassa oli muutama todellinen ongelmakehikko, jotka saattavat vääristää tuloksia.





*Kuva19 1-Mooren 11-linjan esipesun trendejä ennen 12-linjan koeajoa ja koeajon aikana 24.3-1.4 (vertailulinja, vanha apuaine )*

Jälkipesu koeajon aikana 12-linjassa toimi normaalisti. Heittelyä trendeissä pudotusaikojen ja muiden vertailuaikojen suhteen ei ollut, joten kuvaajia ei tarvitse asian tiimoilta esittää.

## 5.6 Si-ongelma

Tukkeutuneille kehikon kankaille teetettiin ajojen aikana jonkin verran testejä. Testeissä tutkittiin, mitä aineita kehikoihin jäänyt kiintoaine oli. Testien perusteella tukkeutuneet kehikot sisälsivät suhteellisen paljon piitä (26-30 m-% kiintoaineesta). Tutkimustuloksien tulosten hyödyksi käyttäminen on kuitenkin melko vaikeaa, koska kehikoiden kankaita ei ole paljon lähiaikoina tutkittu. Aiemminkin Moore-osastolla on ollut ns. pii-ongelma. Pii tuntuu tukkivan kehikot pahasti ja kovin helppoja keinoja kehikoiden avaukseen ei ole. Ennen vanhaan käytössä on ollut lipeä-allas, mutta se ei ole käytössä enää nykyään. Kehikoiden avaamiseen tarvittaisiin vaarallisia voimakkaita aineita (esim. fluorivetyhappo).

Pii-ongelma onkin tärkein kysymys tukkoisen Mooren elvyttämisessä. Pii-ongelman syytä yritetään selvittää. Johtuuko se pelkistyksen huonolaatuisesta romuraudasta? Onko syy flokkulointiaineen sähköisissä varauksissa tai molekyyliketjun pituudessa? Selvää tuntuu kuitenkin olevan se, että nimenomaan pii aiheuttaa ongelmat kehikoissa.

## 6 VIRHEARVIOINTI

### 6.1 Panoskoko

Mahdollisia virheen tekijöitä työssä on lähinnä käytetyt laskukaavat. Panoskoko laskettaessa ei myöskään oteta huomioon suodatuksen syöttösäiliöiden (305) pinnanmuutoksia aikavälillä. Eli jos vertailuajan alussa säiliölukema on esimerkiksi 5 % ja vertailuajan lopussa säiliökorkeus 50 %, säiliöön jäänyttä lietettä ei oteta huomioon. 305-säiliöt ovat tilavuudeltaan linjasta riippuen 50-78 m<sup>3</sup> /21/. Otetaan esimerkiksi säiliöksi 305.22, jonka tilavuus on 51 m<sup>3</sup>. 0 % tarkoittaa, että säiliössä on käytännössä 3,8 m<sup>3</sup> lietettä, ja 100 % tarkoittaa 46,3 m<sup>3</sup>.

Selvitetään yhtä prosenttia vastaava lietemäärä:

$$\frac{46,3 \text{ m}^3 - 3,8 \text{ m}^3}{100} = 0,425 \text{ m}^3$$

Esimerkkitapauksessa säiliöön olisi jäänyt tavaraa 45 % enemmän verrattuna alkupe räiseen pinnankorkeuteen:

$$45 * 0,425 \text{ m}^3 = 19,125 \text{ m}^3$$

Otetaan huomioon saostetun lietteen TiO<sub>2</sub>-pitoisuus (LIMS, 21-linja, 6 kk ka.),

$$167,7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 19,125 \text{ m}^3 = 3207,2625 \text{ kg}$$

Josta saalis noin 95 %

$$0,95 * 3207,2625 \text{ kg} = 3046,899 \text{ kg}$$

Jos tarkastelujaksolla tulisi vaikka sata esipesupanosta, tulee virheeksi keskimääräiseen panoskokoon lähes mitätön ~30 kg.

Lisäksi tehtaiden välillä on mahdollista ajaa saostukselta tulevia panoksia ristiin, jolloin panosraportissa olevat panokset eivät välttämättä menekään kyseisille tehdaslinjoille. Ristiinajoa suoritetaan kuitenkin sen verran vähän, että se tuskin aiheuttaa isoa virhettä pitkällä aikavälillä. Ristiinajon merkitys näkyy 1-tehtaan yhteenvetotaulukossa, koska panoskoot vaihtelevat todella selkeästi.

## 6.2 Flokkulointiaine

Flokkulointiaineen toimivuudessa täytyy ottaa huomioon myös vaihtelu saostukselta tulevan tuotteen laadussa. Tuote ei aina ole yhtä hyvää ja eroavaisuudet huomataan suodatus- ja peseytymisominaisuuksissa. Lisäksi portaalilla olevat tiedot suodatus-, pesu- ja pudotusajoissa on tuotannon itse kellottamia, joten niistä saatu tulos voi heittää minuutin suuntaan jos toiseen. Portaalin tulee myös virheitä suodatus-, pesu- ja pudotusajoissa vuorokauden vaihtuessa (selvät piikit trendeissä). Keskimääräisiä aikoja laskiessa, data käsiteltiin niin että piikit suodatettiin pois keskimääräisiksi arvoiksi.

Flokkulointiaineen toimivuutta ei voi arvioida pelkkien matemaattisten laskujen perusteella. Silmämääräinen prosessin tarkkailu kertoo esimerkiksi kakkujen koon vaihtelut. Erityisen tärkeää apuaineen arvioimisessa on ottaa huomioon myös kehikoiden kunto. Esimerkiksi x apuaine sai kehikot jo niin tukkoon, että ne eivät auneet seuraavien apuaineiden kanssa. Vaikka pudotusajat esipesussa yy hieman nousivatkin, nousu johtuu ongelmista nimenomaan tukkoisten kehikkojen kanssa. Tuotannon kommentaista kuulee hyvin nopeasti miten aine toimii käytännössä. Toki kommentaissa on myös otettava huomioon, että ennakkoluuloja koeajoaineita kohtaan saattaa olla.

Eri flokkulointiaineiden kohdalla tulee ottaa huomioon, että muutokset tehtaan eri linjoissa eivät tapahdu sormia napsauttamalla. Kun apuaine vaihdetaan, on se jonkin aikaa kahden apuaineen sekoitusta. 2-mooren liuotuslaitteistolla saatiin vaihto tietysti tehtyä varsin jouhevasti, koska uuden apuaineen panos saatiin tehtyä tyhjään välisäi-

liöön. Panoslaskuissa on otettu huomioon siirtymäajat eri aineiden välillä ja panoskokoja siirtymäajoille ei laskettu.

Apuaineen tuotteenvaihto koko tehtaalle tehtiin lennosta. Apuaineen varastosäiliöitä ei uskallettu vajauttaa kauhean alas. Ensimmäinen välisäiliö vajautettiin 15 % ( $V=30,9 \text{ m}^3$ ) ja sitä seuraavat 1- ja 2-tehtaan ( $V=15,6 \text{ m}^3$ ) sekä 3- ja 4-tehtaan ( $V=20,1 \text{ m}^3$ ) varastosäiliöt 50 %:iin. Uusi apuaine pumpattiin vanhan sekaan ja näin ollen vanha apuaine vaikutti uuden apuaineen kanssa melko pitkään.

### 6.3 Suodatuskokeet

Tuubisuotimelle menevän liuoksen testaamisessa täytyy pohtia, sopiiko kyseinen menetelmä suodatettavan lietteen suodatusominaisuuksien testaamiseen. Tulokset olivat kaikissa testeissä samaa luokkaa. Voi olla, että kyseinen menetelmä antaa helposti samanlaisen tuloksen hieman erilaisillekin lietteille. Prosessin tuubisuotimiin vertaaminen on mielestäni vähän niin näin. Prosessissa suotimet ovat suuruusluokaltaan ja puristusominaisuuksiltaan aivan eri sarjaa. Ainoa mikä hieman on verrattavissa keskenään, on puristusaika, joka tosin prosessissa vaihtelee tuubien välillä melkoisesti. Mielestäni tuloksista voidaan kuitenkin päätellä, että esipesuun syötettävä apuaine ei vaikuta enää selkeästi tuubisuotimilla eikä näin ollen vaikuta suodattavuuteen kyseisessä prosessivaiheessa.

Itse suodatuskokeiden virhearvioinnissa täytyy huomioida, että olosuhteet ovat mahdollisimman vakioituneet. Lietteiden lämpötila saatiin temperoinnilla samaan lämpötilaan. Lietteistä testattiin pH ja sakeus, jotka olivat jokaisessa liete-erässä samaa luokkaa. Larox-laboratoriosuotimeen johdettu paineilmalinjan paine ei paljoa elänyt. Myös kiintoainepitoisuus määritettiin aina samalla tavalla. Lämpötila ja laitteen asetusarvo (seuraa tietyn aikaa, muuttuuko näytteen paino) pidettiin kaikkien testien aikana samana. Näin voidaan todeta, että olosuhteiden osalta suodattavuuskokeissa ei virhettä tapahdu.

Tuubien tuotteen näytteissä täytyy ottaa huomioon, että näytteen kiintoainepitoisuus riippuu varsin paljon, mistä kohtaa vertailunäytteen sattuu ottamaan.

## 7 TULOSTEN TARKASTELU JA POHDINTA

Osoittautui, että sopivaa apuainetta, joka olisi täyttänyt siltä vaadittavat ominaisuudet, ei löydetty näiden koeajojen perusteella. Työn aikataulu venyi alun perin suunnitellusta. Alkuperäisen suunnitelman mukaan työ oli tarkoitus saada tehdaskoeajojen osalta valmiiksi jo maaliskuuhun mennessä. Todettujen ongelmien johdosta, työ jatkuu vielä reilusti kesän puolelle.

Ongelmat työn suhteen alkoivat jo ensimmäisen koeajon aikana. Kehikot tukkinut apuaine aiheutti virhettä jatkokoeajojen tuloksissa. Toinen testattu apuaine (yy) tuntui toimivan hyvin, mutta koeajon aikana Moore-osastoista tukkeentui 1-Moore ja 4-Moore. Koska tukkeentuminen tapahtui niin nopeasti, herää kysymys oliko vaikuttavia tekijöitä muitakin. Alkupään prosessi ennen Moorea on pitkä ja monivaiheinen ja ongelmat alkupäässäkin saattoivat vaikuttaa kehikoiden tukkeentumiseen. Samoihin aikoihin Moore-koeajojen aikaan sattui selkeytyksen apuaineen vaihto ja sen testaukset. Tälläkin saattoi olla jotain tekemistä tuotteen laatuun ja jatkossa on tarkoitus tutkia selkeytyksen uuden apuaineen vaikutus viskositeettiin prosessin jatkuessa.

Jatkossa selvitetään myös piin (Si) vaikutus Mooren prosessivaiheissa. Suodatuksen apuaine voi vaikuttaa piin ominaisuuksiin kankaassa? Johtuiko nopea tukkeentuminen muuttuneesta apuaineesta ja sitä myöten muuttuneista sähköisistä varauksista? Tulisi erityisesti selvittää, sakkautuuko pii prosessivaiheessa tukkien kehikot.

Prosessikokeiden perusteella voidaan todeta ainakin, että mikään testatuista apuaineista ei toiminut vaadittavalla tavalla. Mielenkiintoista olisi saada selvä kannanotto asiaan perehtyneeltä kemikaalitoimittajalta, eli millainen aine prosessivaiheessa toimii. Moorella liki 40 vuotta käytetyn apuaineen valintaperusteet olisi myös saatava jostain tietoon. Lähteitä kolutessa selvisi, että molekyylipainoltaan erittäin suuria polyakryyliamideja ei yleensä käytetä suodatusprosesseissa apuaineena. Pitkä molekyyliketju saattaa vaikuttaa tukkeutumiseen. Erittäin suuren ja keskisuuren moolimassan omaavia polyakryyliamideja käytetään yleisesti enemmän saostusprosesseissa. Vanha apuaine toimii kuitenkin prosessissa selkeästi parhaiten, joten joku sen ominaisuus sopii Mooren prosessiin. Olisi loogista ajatella, että apuaineet, joilla on samat ominaisuudet, vaikuttaisivat samoin prosessissa.

Sopivan uuden apuaineen etsiminen prosessivaiheeseen jatkuu siis vielä ja toivoa sopii, että prosessivaiheeseen liittyvät haasteet saadaan tarvittavissa määrin selvitettyä ennen kuin toimiva apuaine loppuu.

## LÄHTEET

1. Shaw, D.J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Lontoo: Spottiswoode Ballantyne Ltd, (1980)
2. Arjas, A., Paperin valmistus. Turku: Oy Turun Sanomat/Serieoffset, (1983)
3. Richardson, J.F., Harker, J.H. & Backhurst, J.R., Coulson and Richardson's Chemical Engineering Volume 2 Fifth Edition Particle Technology and Separation Processes. Amsterdam: Butterworth Heineman, (2002)
4. Corbitt, R.A., Standard Handbook of Environmental Engineering Second edition. New York: McGraw-Hill, (1998)
5. Karjalahti, K., Yleinen prosessitekniikka 1 mekaaniset prosessit. Helsinki: Ammattikasvatushallitus, (1976)
6. Pykäläinen, A. 2005. Retention hallinta arkin valmistuksessa. AMK-tutkintotyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu. Viitattu. 11.3.2014. <http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/9476/TMP.objres.53.pdf?sequence=2>
7. Autio, A., Prosessijätevesien puhdistaminen flotaation avulla. AMK-opinnäytetyö. Keski-Pohjanmaan Ammattikorkeakoulu. Viitattu. 11.3.2014. <http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/16362/oppari.pdf?sequence=1>, (2010)
8. Penttilä, K., TiO<sub>2</sub>-sulfaattiprosessin Prosessikuvaus. Lähde-teos koulutus-pakettiin, Sachtlebenin koulutusmateriaali, (1999)
9. Technical information bulletin. Viitattu. 11.3.2014. <http://www.flocculants.info/polymer-definitions.html>, (2014)
10. Pihkala, J., Prosessitekniikan yksikköprosessit. Viitattu. 11.3.2014. <http://prosessitekniikka.kpedu.fi/index-kg.htm>, (2014)
11. Zeta-Meter Inc. Viitattu. 11.3.2014. <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>, (2014)
12. IPCBEE vol.35. Viitattu. 11.3.2014. <http://www.ipcbee.com/vol35/004-ICEII2012-E007.pdf>, (2012)

13. Forbes, D.L., WET-USA Inc. Viitattu. 11.3.2014. <http://www.wet-usa.com/data/article/21.pdf>, (2014)
14. Sachtleben Pigmentsin intra-sivut. Viitattu., 11.3.2014. <http://fipointra/default.aspx>, (2014)
15. Sachtleben Pigments. Moore. Sisäinen raportti, (2014)
16. Wikipedia polyacrylamide. Viitattu., 11.4.2014. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyacrylamide>, (2014)
17. Sachtleben Pigments. Flokkulanttikokeet Porissa kesä 2013. Sisäinen raportti, (2013)
18. Mannersuo, H. Sachtleben Pigments sisäinen työohje. RO-TO-20. Versio 10.2013, (2013)
19. Myllymäki, M. Sachtleben Pigments sisäinen prosessikuvaus. TIO2-PKU-02. Versio 5.2009, (2009)
20. Väre, H. Sachtleben Pigments sisäinen määritysmenetelmä. KP-MM-335. Versio 7. 2011, (2011)
21. Juhala, L. Sachtleben Pigments TiO<sub>2</sub>-prosessin säiliökalibraatioluettelo. Päivitetty., 24.9.2013, (2013)