

Hanna Dahl

HAPPIDELIGNIFIOINNIN MALLINNUKSEN JA KOKEELLISTEN TUTKIMUSMENETELMIEN KEHITTÄMINEN

Opinnäytetyö

Insinööri (AMK)

Biotuotetekniikka

2022



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tutkintonimike	Insinööri (AMK)
Tekijä	Hanna Dahl
Työn nimi	Happidelignifioinnin mallinnuksen ja kokeellisten tutkimusmenetelmien kehittäminen
Toimeksiantaja	Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Kuitulaboratorio
Vuosi	2022
Sivut	66 sivua, liitteitä 36 sivua
Työn ohjaajat	Ritva Käyhkö & Jari Käyhkö

TIIVISTELMÄ

Työn tavoitteena oli parantaa happidelignifioinnin mallinnusta erityisesti hapen reaktioihin liittyvien tekijöiden osalta sekä kehittää tähän tarvittuja kokeellisia tutkimusmenetelmiä. Vaikka kyseistä mallinnusta on tehty jo 2000-luvun alusta lähtien, nykyään mallinnuksen loppuun saattaminen ja tarkentaminen on mahdollista erilaisten edistyksellisten mittausmenetelmien myötä.

Happidelignifiointi on nykyisin tärkeä osa biotuotetehtaan kuitulinjan toimintaa, jossa vähennetään ligniinin määrää mahdollisimman selektiivisesti. Pienikin parannus selektiivisyydessä tai kemikaalien säästämässä mahdollistaa tehtaalla merkittäviä säästöjä ja parantaa asiakkaalle toimitettavan sellun laatua. Yksi suurimmista haasteista ja tutkimusongelmista happidelignifioinnin kannalta on ollut hapenkulutus ja siihen liittyvien jatkoreaktioiden tutkiminen.

Työn koeajot tehtiin Quantum Mark IV -laboratoriomikserillä ja sen ympärille rakennetulla koelaitteistolla. Raaka-aineena käytettiin havusellua. Muuttujina käytettiin kemikaalien määrää ja paineen suuruutta. Tutkimusmenetelmiä kehitettiin testaamalla erilaisia laboratoriolaitteita sekä etsimällä mahdolliset haasteet niiden ja laboratoriomikserin toiminnassa. Tutkimustyön vakioimiseksi laadittiin käyttöohjeet sekä itse laboratoriomikserille että kappaanalyysien määrittämiselle automaattisella titraattorilla.

Käsittelykokeiden tulokset osoittivat massan käsittelyllä ja säilytystavalla olevan vaikutusta kappalukuun. Työssä käytetyllä massalla delignifioitumista tapahtui ilman alkalilisäystä ainoastaan hapen vaikutuksesta, mutta toisaalta delignifioitumista tapahtui myös ilman happea pelkällä alkalilisäyksellä. Kappaluku myös laski yleisesti ottaen korkeammassa lämpötilassa tehtyjen käsittelyjen vaikutuksesta.

Koeajoissa saadut tulokset osoittivat mallinnuksen toimivan hyvin laboratoriossa tehtävissä happidelignifioinneissa. Vaikka malli ennusti happikonsentraation vaikutuksen delignifioinnin nopeuteen hyvin, hapenkulutus jäi kuitenkin selkeästi odotettua pienemmäksi, mitä kirjallisuuslähteiden sekä erityisesti tehdasdatan perusteella odotettiin. Tehtaalla happea kului ensimmäisessä delignifioitivaiheessa toista vaihetta enemmän, kun taas laboratoriossa tilanne oli päinvastainen. Kyseisen eron muodostumiseen on monia potentiaalisia syitä, joista kuitenkin mikään ei yksinään selitä havaittua eroa.

Asiasanat: happidelignifiointi, happi, hapenkulutus, ligniini, kappaluku, kappareduktio, mallinnus, Quantum Mark IV

Degree	Bachelor of Engineering
Author	Hanna Dahl
Thesis title	Development of Industrial Oxygen Delignification Modelling and Experimental Research Methods
Commissioned by	South-Eastern Finland University of Applied Sciences, FiberLaboratory
Time	May 2022
Pages	66 pages, 36 pages of appendices
Supervisors	Ritva Käyhkö & Jari Käyhkö

ABSTRACT

This thesis aimed to improve the modelling of oxygen delignification, particularly for factors related to oxygen reactions, and to develop the experimental research methods required for this. Although this modelling has been researched since the early 2000s, nowadays the completion and refinement of the modelling are possible with various advanced measurement methods.

Oxygen delignification is currently an essential part of the bioproduct mill's fibre line, which reduces the lignin content of pulp as selectively as possible. Even a tiny improvement in selectivity or chemical savings enables significant savings at the mill and improves the quality of pulp supplied to the customer. However, one of the substantial problems and research challenges for oxygen delignification has been oxygen consumption and the study of its chemical reactions.

The experimental tests of the thesis were carried out by using a Quantum Mark IV -laboratory mixer and experimental equipment built around it. Softwood pulp was used as a material in the study. Chemical charge and pressure were used as variables. Methods were improved by testing various laboratory equipment and finding challenges in their operations as well as the laboratory mixer. User instructions were created for the laboratory mixer and the determination of kappa analyses using an automatic titrator to standardise the research work.

The treatment experiment results showed that pulp handling and preservation of samples affect the kappa number. The delignification occurred without alkali addition only by oxygen, but on the other hand, delignification also appeared without oxygen by the alkali addition alone. The kappa number also overall decreased in treatments carried out at a higher temperature.

The results obtained in the experiments showed that the modelling worked well in a laboratory environment with oxygen delignification. Although the model predicted the effect of oxygen concentration-ration at the rate of delignification well, oxygen consumption was a lot lower than expected from literature sources and particularly factory data. At the factory, more oxygen was consumed in the first delignification phase than in the second, while the laboratory situation was reversed. There are many potential reasons for that difference; however, none alone explains the observed difference.

Keywords: oxygen delignification, oxygen demand, kappa reduction, modelling, Quantum Mark IV

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö on tehty Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Kuitulaboratoriolle. Työssä on hyödynnetty KuHa – Kuitulinjan kaasujen hallinta -hankkeessa saatuja tuloksia.

Aluksi haluan kiittää Kuitulaboratorion työntekijöitä kaikesta saamastani avusta, työn tekemisen mahdollistamisesta sekä mukavasta työilmapiiristä. Erityisesti haluan kiittää Marko Rasia, jolta olen aina saanut apua ja neuvoja niitä tarvitessani. Suuret kiitokset Kuitulaboratorion puolelta työni ohjaajalle Jari Käyhkölle mielenkiintoisesta opinnäytetyön aiheesta ja sen mukanaan tuoneista mahdollisuuksista tutustua alan ihmisiin.

Suuri kiitos Ritva Käyhkölle ohjaajanani toimimisesta oppilaitoksen edustajana. On ollut ilo tehdä työtä, kun ohjauspalaveritkin ovat sisältäneet paljon naurua ja muuta keskusteltavaa työn lisäksi. Kiitos myös teille muille biotuotetekniikan alan lehtoreille, jotka olette opettaneet minua niin arkisin kuin viikonloppuisinkin kuluneiden vuosien aikana. Joustavuutenne ja kannustava ilmapiirinne on mahdollistanut opintojeni suorittamisen nopeutetusti, mutta silti laadukkaalla ja monipuolisella tavalla.

Kiitos ystäväilleni, jotka olette tutustuttaneet minut Savonlinnaan ja pohtineet askarruttavia kysymyksiä kanssani. Teiltä olen oppinut loputtoman määrän uusia taitoja ja saanut kattavan varaston myös tietoa. Kiitos Lúkasille, kun olen voinut vaihtaa ajatuksiani kanssasi vuorokaudenajasta riippumatta. Tukesi on ollut korvaamaton.

Haluan erityisesti kiittää läpi elämäni kattaneesta erinomaisesta ohjauksesta vanhempiani Ollia ja Tuulaa. Olette kannustaneet ja tukeneet minua koko opintojeni ajan sekä myötäeläneet tätä opinnäytetyön prosessia kanssani. Muistelen lämmöllä, kun yhdessä istuimme mökillä tietokoneen äärellä ja odotimme, pääsinkö opiskelemaan insinööriksi.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	9
2	HAVUSELLULOOSA	10
2.1	Kemiallinen rakenne	11
2.2	Kuidun pintaominaisuudet	13
3	HAPPI (O₂)	14
3.1	Kemiallinen rakenne ja reaktioperiaate	15
3.2	Reaktiot ja liukoisuus	17
4	HAPPIDELIGNIFIOINTI	18
4.1	Vaiheet	19
4.2	Kemialliset reaktiot	21
4.3	Pesuhäviön merkitys	23
5	MALLINNUS	24
5.1	Malli ja sen parametrit	24
5.2	Datan ja mallinnuksen yhteensovitus	27
KOKEELLINEN OSUUS		29
6	TUTKIMUSAINIESTO	29
7	KOELAITTEISTO	30
7.1	Quantum Mark IV -reaktori	32
7.2	Alicat Scientific -virtausmittari	33
7.3	ODOROX [®] -happi	35
7.4	METTLER TOLEDO T7 -titraattori	36
7.5	Muut koelaitteiston muokkaukset ja huoltotoimenpiteet	37
8	KOEJÄRJESTELYT JA -MENETELMÄT	39
8.1	Käsittelykokeet	40
8.2	Kappa-analysaattori	42
8.3	Hapenkulutuksen määrittäminen	42
8.3.1	Kemikaalien lisäys	43

8.3.2	Datan käsittely ja kalibrointi	44
9	ANALYYSIT	45
10	TULOKSET	46
10.1	Käsittelykokeet.....	48
10.2	Kappa-analysaattorin testaus	48
10.3	Hapenkulutus.....	50
10.4	Perusmalli – havumassa.....	55
10.5	Tehdasdata.....	58
11	JOHTOPÄÄTÖKSET	59
12	JATKOTOIMENPITEET	61
LÄHTEET		62
LIITTEET		

Liite 1. Valkaisupäiväkirja

Liite 2. Hapenkulutus ja pH

Liite 3. QUANTUM MARK IV –laboratoriomikseri, käyttöohje happidelignifiointiin 05/2022

Liite 4. METTLER TOLEDO T7 –titraattori, käyttöohje kappaluvun määrittämiseen 05/2022

Symboliluettelo

A	hapen aineensiirtokerroimen korjauskerroin	[-]
b_1	O ₂ :n stoikiometrinen kerroin	[-]
b_2	OH:n stoikiometrinen kerroin	[-]
c	massan sakeus	[%]
c_1	alkupitoisuus	[%]
c_2	lopullinen pitoisuus	[%]
$C_{O_2}^*$	hapen saturaatiokonsentraatio	[g/l]
C_{O_2}	liuennun hapen konsentraatio	[mol/l] tai [g/l]
db	kuplan halkaisija	[m]
D_{O_2}	hapen diffuusiovakio	[m ² /s]
h	reaktorin korkeus	[m]
$k\%$	haluttu kemikaaliannos	[%]
ΔK	kappareduktio	[%]
K	kappaluku	[-]
K_a	kappaluku alussa	[-]
K_t	kappaluku ajanhetkellä t	[-]
K_{al}	kappa-alenema	[-]
k_{La}	hapen aineensiirtokerroin	[1/s]
N	hapen aineensiirto	[g/l]
N^+	ionin vaihdon vastaioni *	[-]
M^+	ionin vaihdon vastaioni	[mol/l]
m_{ka}	uunikuiva massa reaktorissa	[g]
m_{kem}	punnittava kemikaali	[g]
$\Delta[OH^-]$	hydroksidi-ionien kulutus	[mol/l]
$[OH^-]$	hydroksidi-ionien konsentraatio	[mol/l]
O_2_{BDt}	hapenkulutus	[kg/BDt]
O_2_{gt}	hapenkulutus ajanhetkellä t	[g]
$O_2_{\Delta K}$	hapenkulutus	[kg/ ΔK]
p	paine	[bar]
p_{in}	paine reaktorissa	[bar]
r_{O_2}	hapenkulutus	[mol/l]
Δt	ajan muutos	[s]
t	aika	[s]
T	lämpötila	[K]
V_1	alkutilavuus	[g]
V_2	lopullinen tilavuus	[g]
V_{rmax}	reaktorin maksimi täyttötilavuus	[ml]
V_r	reaktorin tilavuus	[ml]
$V\%$	haluttu kaasutilavuus	[%]
X_g	kaasun tilavuusosuus	[%]

Käsitteet ja määritelmät

ADt	(eng. air dry tonne of pulp) eli ilmakeiva sellutonne (sisältäen ilman-kosteuden).
AOX	(eng. Adsorbable Organic Halogen) tarkoittaa teollisuuslaitoksen jäteveden eloperäisiin yhdisteisiin sitoutuneiden halogeenien eli orgaanisten klooriyhdisteiden kokonaismäärää. Klooriyhdisteillä on keskenään erilaisia ominaisuuksia ja biologisia vaikutuksia.
BDt	(eng. bone-dry ton) eli täysin kuiva sellutonne
BOD	Biologinen hapenkulutus (eng. Biological Oxygen Demand). Suure kuvaa kuluvan hapen määrää bakteerien hajottaessa orgaanista ainesta jätevedestä.
COD	Kemiallinen hapenkulutus (eng. Chemical Oxygen Demand). Suure kuvaa kuluvan hapen määrää kemiallisen hapettimen hajottaessa orgaanista ainesta jätevedestä. Teollisuuden jätevesissä esiintyvät myrkylliset aineet heikentävät mikrobitoimintaa, jolloin COD-arvo antaa luotettavamman kuvan orgaanisten aineiden määrästä kuin esimerkiksi BOD.
Diffuusio	molekyylien siirtyminen laimeammasta konsentraatiosta väkevämpään pyrkiessään nestetasapainoon
Kappa	Suure, joka kuvaa sellumassan ligniinipitoisuutta/valkaistavuutta. Kappaluvun määrittämisen standardi on ISO 302:2015.
pK _a	Happovakion (K _a) logaritmin negatiivinen arvo. Mitä pienempi arvo on, sitä vahvempi happo on. Vertailemalla eri happojen pK _a -arvoja voidaan muun muassa selvittää happo-emäs reaktion tasapaino.
Radikaali	Eng. a radical/a free radical, toisin sanoen vapaa radikaali, on atomi, molekyyli tai ioni, jolla on pariton elektroni uloimmalla kuorellaan.

1 JOHDANTO

Yksi tärkeimmistä happidelignifioinnin kehitykseen ja käyttöönottoon johtaneista syistä on ollut ympäristökuormituksen vähentäminen. Kun 1990-luvulla kloorikaasun käytöstä jouduttiin luopumaan ympäristönsuojelullisista syistä, klooridioksidin teho ei enää riittänyt riittävän vaaleustavoitteen saavuttamiseen kuitulinjalla. Tästä johtuen uudeksi haasteeksi muodostui myös massan laadun ja saannon parantaminen.

Syntyneitä haastetta pyrittiin ensin ratkaisemaan jatkettulla keitolla, mutta huonoin tuloksin. Massan laatu ja saanto romahtivat, kun kappalukua vietiin liian alas. Näin ollen kiinnostus kasvoi entisestään jo 1850-luvulla alkunsa saanutta happidelignifiointia kohtaan, kun prosessin havaittiin olevan ratkaisu myös näihin haasteisiin sekä parantavan lopputuotteen laatua.

Happidelignifiointi tarjoaa myös monia muita hyötyjä, esimerkiksi valkaisu- kemikaalien kulutusta voidaan vähentää ja suodosten kierrätystä lisätä prosessissa. Näillä voidaan vaikuttaa merkittävästi biotuotetehtaan talouteen. Siksi vielä tänäkin päivänä on tärkeää ymmärtää, miten happidelignifiointi toimii ja kuinka sen toimintaa voidaan edelleen kehittää. Tähän työhön mallinnus tarjoaa monipuolisen työkalun.

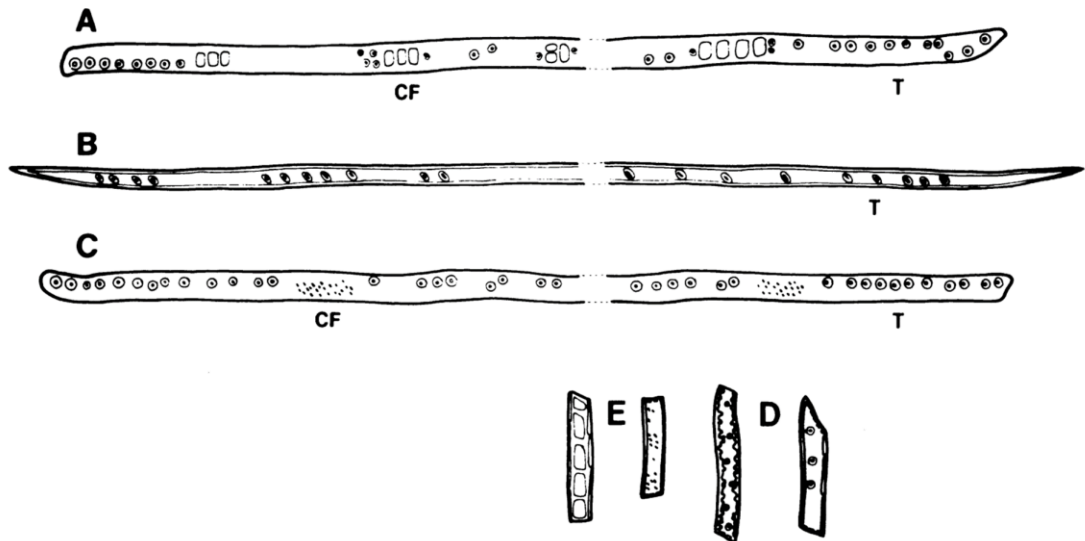
Mallinnuksen avulla voidaan happidelignifiointia ymmärtää paremmin. Se mahdollistaa moniulotteisen tarkastelun kappareduktion muodostumiseen vaikuttavista tekijöistä sekä niiden vaikutuksista massan laatuun. Lisäksi mallinnuksen avulla voidaan parantaa online-säädön toimintaa prosessiteollisuudessa, jolloin kokeellinen tutkimus palvelee käytännön toteutusta.

Työ tavoitteena oli parantaa happidelignifioinnin mallinnusta erityisesti hapen reaktioihin liittyvien tekijöiden osalta sekä kehittää tähän tarvittuja kokeellisia tutkimusmenetelmiä. Erityisesti työssä selvitettiin hapenkulutusta delignifioinnin aikana. Vaikka kyseistä mallinnusta on tehty jo 2000-luvun alusta lähtien, nykyään mallinnuksen kehittäminen ja sen parametrien tarkentaminen ovat mahdollisia uusien ja tarkempien mittausten myötä.

2 HAVUSELLULOOSA

Havuselluloosalla tarkoitetaan selluloosaa, joka on valmistettu havupuusta. Suomessa yleisimmät havupuulajit ovat mänty ja kuusi. Tärkeimmät havupuuselluloosan fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet ovat kuitujen pitoisuus sekä paksuus, niiden morfologia ja pintaominaisuudet. Lisäksi oleellista on selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin määrän jakautuminen keskenään. (Dahl 2022.)

Edellä mainittujen ominaisuuksien mukaan havupuun kuidut voidaan jakaa kesä- ja kevätkuituihin (kuva 1). Nämä kuidut eroavat toisistaan pääasiassa seinämän paksuuden suhteen, esimerkiksi keväällä muodostunut kuitu on leveämpää ja ohutseinämäisempää kuin kesällä. (Ilvessalo-Pfäffli 1995, 16.)



Kuva 1. Havupuun solujen päätyypit * (Ilvessalo-Pfäffli 1995, 16.)

* Kuvassa männyn kevätpuun trakeidi on merkitty A:lla ja kesäpuun B:llä. Kuusen kevätpuun trakeidi on merkitty C:llä. Ydinsäteen tylppysolut ovat merkitty E:llä ja ydinsäteen trakeidit D:llä, joista vasemmalla puolella on männyn ja oikealla kuusen solut.

Männyn ja kuusen kuidut puolestaan eroavat toisistaan enemmän kuin saman lajin kevät- tai kesäkuidut. Kuusen kuiduissa on pieniä elliptisiä huokosia, verrattuna kotimaisen männyn ikkunamaisiin huokosiin. Kuvassa 1 trakeidien väliset huokokset ovat merkitty T:llä ja ovaalinmuotoiset huokokset CF:llä. (Ilvessalo-Pfäffli 1995, 16.; Sjöström 1978, 16.)

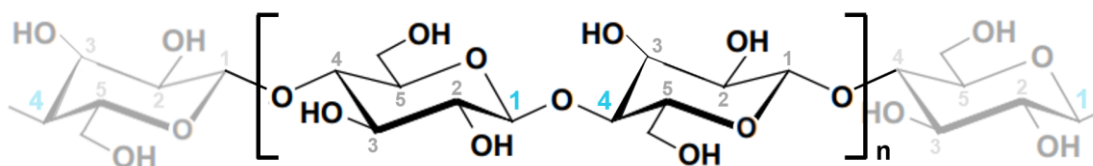
2.1 Kemiallinen rakenne

Havupuu koostuu pääasiassa itse selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä (taulukko 1). Mänty sisältää hieman enemmän selluloosaa, mutta vähemmän hemiselluloosaa ja ligniiniä. Havupuusta noin 40–50 % on itse selluloosaa (Alén 2000, 28).

Taulukko 1. Kuusi- ja mäntypuun kemiallisten komponenttien prosentuaalinen jakauma (Häggblom & Ranta 1966)

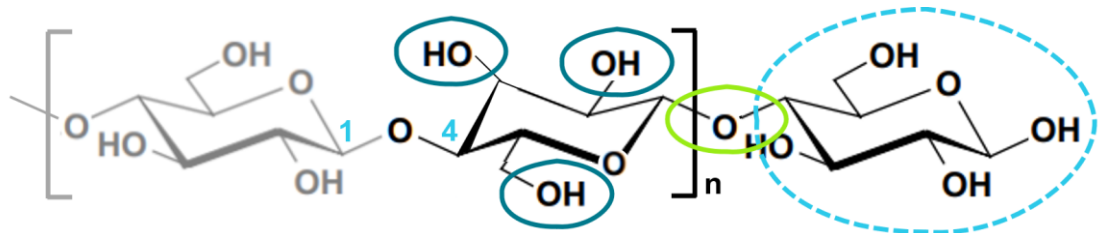
Yhdiste / puulaji	Kuusi	Mänty
Selluloosa	41,5	44,8
Selluloosan tyypistä hemiselluloosaa	8,3	4,3
Helposti hydrolysoituvaa hemiselluloosaa	16,0	14,6
Ligniiniä	28,0	27,8
Muita orgaanisia aineita	1,4	1,6
Pihkaa, rasvaa, valkuaisaineita, kivennäisaineita ym.	4,8	6,9

Selluloosa (1,4- β -D-glukaani) on luonnossa yleisimmin esiintyvä lineaarinen polymeeri. Sen runko muodostuu glukapyranoosi- eli glukoosiyksiköistä, jotka liittyvät toisiinsa edeltävän yksikön ensimmäisen hiilen ja seuraavan yksikön neljännen hiilen välille muodostuvalla happisillalla eli $\beta(1\rightarrow4)$ -glykosidisilla sidoksilla (Turkki 2018). Selluloosan perusyksiköksi sellobioosiksi kutsutaan kahta yhteen liittynyttä glukoosiyksikköä (kuva 2).



Kuva 2. Selluloosapolymeerin rakenne, jossa hakasulkeiden sisällä selluloosan perusyksikkö sellobioosi (mukaillen Turkki 2018)

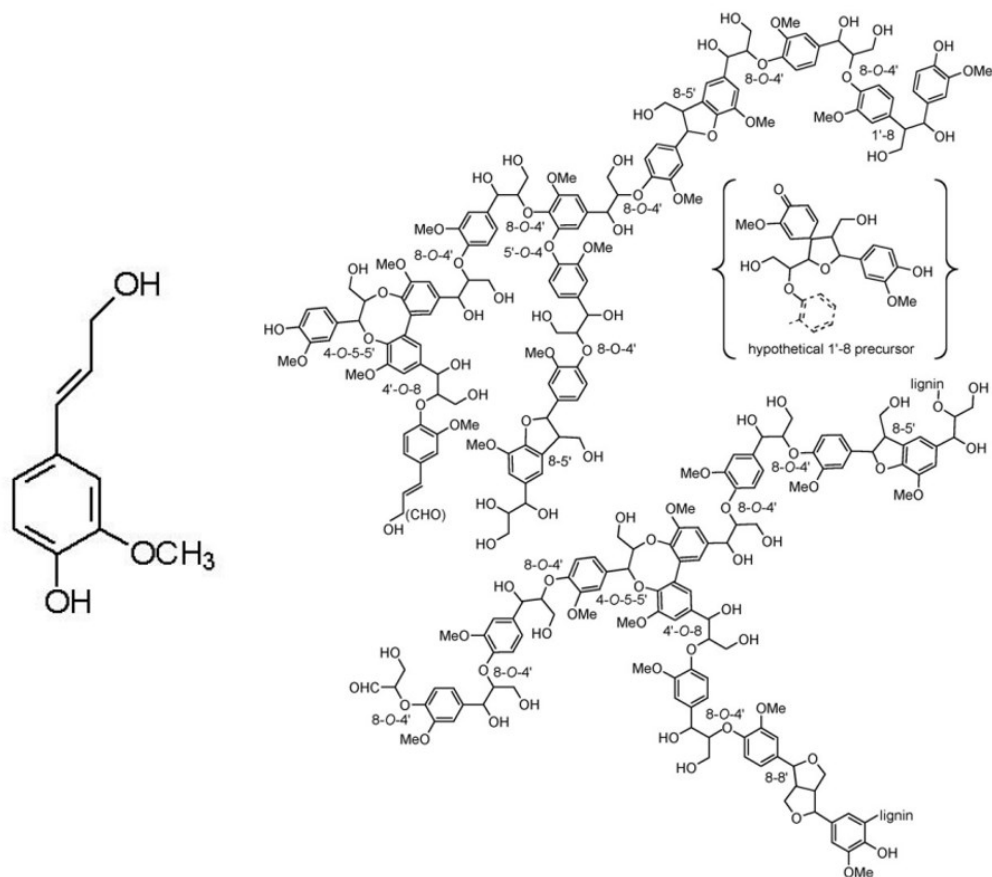
Selluloosamolekyylin reaktiivisia ryhmiä ovat glykosidisten sidoksien lisäksi hydroksyyli- eli OH-ryhmät sekä pelkistävä pääteryhmä (kuva 3). Selluloosan glukoosiyksikön sisältämät kolme vapaata OH-ryhmää reagoivat sekä saman että eri selluloosaketjujen glukoosiyksiköiden kanssa muodostaen vetysidoksia. (Vuorinen 2007.)



Kuva 3. Selluloosamolekyylin reaktiiviset ryhmät (mukaillen Vuorinen 2007). Vasemmalla ovat hydroksyyliiryhmät, keskellä glykosidinen sidos ja oikealla pelkistävä pääteryhmä.

Ryhmiä reaktiivisuus on kuitenkin riippuvainen niiden sijainnista. Selluloosan rakenne sisältää järjestäytyneitä kiteisiä kohtia noin 45 % sekä vähemmän järjestäytyneitä amorfisia alueita 55 % (Turkki 2008). Kiteisellä alueella 10–15 % ja amorfisella alueella 83–98 % hydroksyyliiryhmistä on saavutettavissa (Vuorinen 2007).

Havupuu sisältää noin 25–30 % ligniiniä. Ligniini (kuva 4) on erittäin monimutkainen polymeeri, joka koostuu useilla eri kemiallisilla sidoksilla satunnaisesti toisiinsa sitoutuneista fenyylipropaniyksiköistä. (Yun 2007.)



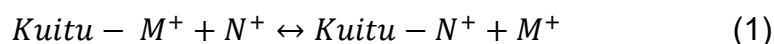
Kuva 4. Vasemmalla koniferoli ja oikealla ligniinin rakenne mallinnettuna (mukaillen Yun 2007)

Ligniini on vastustuskykyinen useimpien mikro-organismien vaikutuksille ja sen hapellinen hajoaminen luonnossa voi kestää useita päiviä. Havupuiden hallitseva ligniinimonomeeri on koniferoli. (Yun 2007.)

Hemiselluloosat ovat haarautuneita hiilihydraattipolymeerejä, jotka koostuvat erilaisista sakkariidisyksiköistä, kuten viisihiilisistä pentooseista, kuusihiilisistä heksooseista, deoksiheksooseista ja uronihapoista. Havupuiden hemiselluloosat ovat pääasiassa glukomannaaneja. Hemiselluloosat yhdistävät selluloosan ja ligniinin toisiinsa ja vahvistavat näin puukuidun rakennetta. (Pirinen ym. 2021.)

2.2 Kuidun pintaominaisuudet

Kemiallinen kuidutus vähentää pääasiassa havupuun ligniinin ja hemiselluloosan määrää, mutta lisää samalla kuidun seinämän negatiivisesti varautuneiden karboksyyli-, fenoli-, alkoholi- ja hemiasetaaliryhmien määrää. Näin ollen ne vaikuttavat happidelignifioinnin kemiallisiin reaktioihin. Nämä ryhmät voivat toimia ionin vaihtajina yhtälön 1 mukaisesti (Eklund & Lindström 1991).



jossa	M^+	ionin vaihdon vastaioni	[mol/l]
	N^+	ionin vaihdon vastaioni *	[-]

Puun ionisoituvat ryhmät sekä niiden rakenteet, esiintyminen ja pK_a -arvot ovat esitetty taulukossa 2. Taulukossa merkityt R, R' ja R'' esiintyvät rakenteessa joko vetynä, alkyylinä tai aryylinä.

Taulukko 2. Puun ionisoituvat ryhmät ja niiden pK_a -arvot (Eklund & Lindström 1991)

Happoryhmä	Rakenne	Esiintyminen	pK_a (25°C)
Karboksyyli	R-CO ₂ H <i>pieni osa</i>	Hiilihydraatit ja uuteaineet	4–5
	R-CH(OR')CO ₂ H		3–4
Fenoli	C	Ligniini ja uuteaineet	7–8
	R-C- -OH <i>pieni osa</i> R- -OH		9,5–10,5
Alkoholi	R-CH(OH)-R' <i>pieni osa</i>	Hiilihydraatit, ligniini ja uuteaineet	15–17
	R-CH(OR')CH(OH)-R''		13,5–15
Hemiasetaali	-OH	Hiilihydraatit, ligniini ja uuteaineet	12–12,5
	-OR		

Kuidun pinnalla olevien varautuneiden ryhmien lukumäärä voi vaihdella 5–500 mmol/kg kuitua kohden (Eklund & Lindström, 1991). Täysvalkaistussa havusulfaattisellussa varauksellisten karboksyyliryhmien kokonaismäärä on noin 50 mmol/kg kuitua kohden (Bryant & Edwards, 1994). Näin suuri vaihtelu osoittaa, että saman puun kuiduilla, eri puulajien kuiduilla ja eri tavalla käsitellyillä kuiduilla, affiniteetti voi vaihdella huomattavastikin.

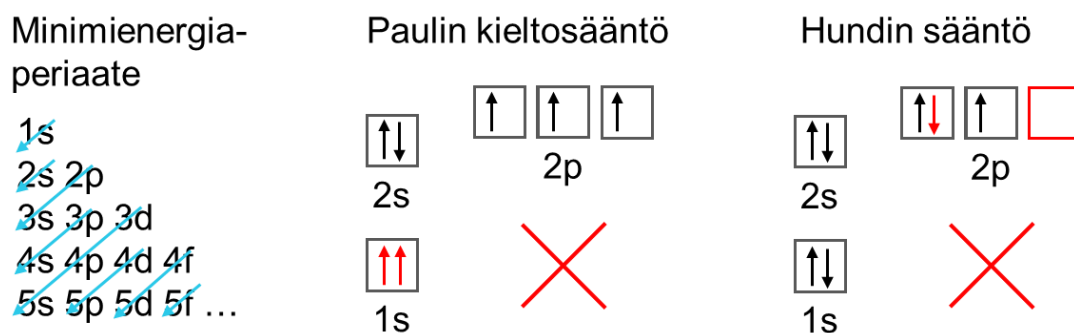
3 HAPPI (O₂)

Happi on luonnossa esiintyvä hajuton, mauton ja väritön kaasu. Lähes viidesosa ilman tilavuudesta on happea. Se esiintyy pääasiassa diatomisen molekyylin muodossa dioksidina (O₂), mutta Maan ilmakehässä triatomisessa muodossa otsonina (O₃). Happi on reaktiivinen ja muodostaa oksideja kaikkien muiden elementtien kanssa, paitsi jalokaasujen heliumin (He), neonin (Ne), argonin (Ar) ja kryptonin (Kr) kanssa. (Lenntech 2022.)

Happi itsessään ei pala, mutta se on paloa ylläpitävä kaasu. Sen pitoisuuden nousu ilmassa vain kolmella prosentilla kaksinkertaistaa palamisnopeuden (Linde plc 2022). Normaalitilassaan happi on heikko hapetin, mutta sen kemiallisen reagoinnin tehokkuutta parantavat muun muassa lämpötilan nousu ja alkaliset olosuhteet (Rauvanto 2003).

3.1 Kemiallinen rakenne ja reaktioperiaate

Hapen reaktiomekanismeja voidaan selittää sen kemiallisen rakenteen ja tarkemmin elektronikonfiguraation avulla. Kvanttikemiallisessa tarkastelussa hapen kannalta tärkeimmät säännöt ovat minimienergiaperiaate, Paulin kielto-sääntö ja Hundin sääntö (kuva 5).



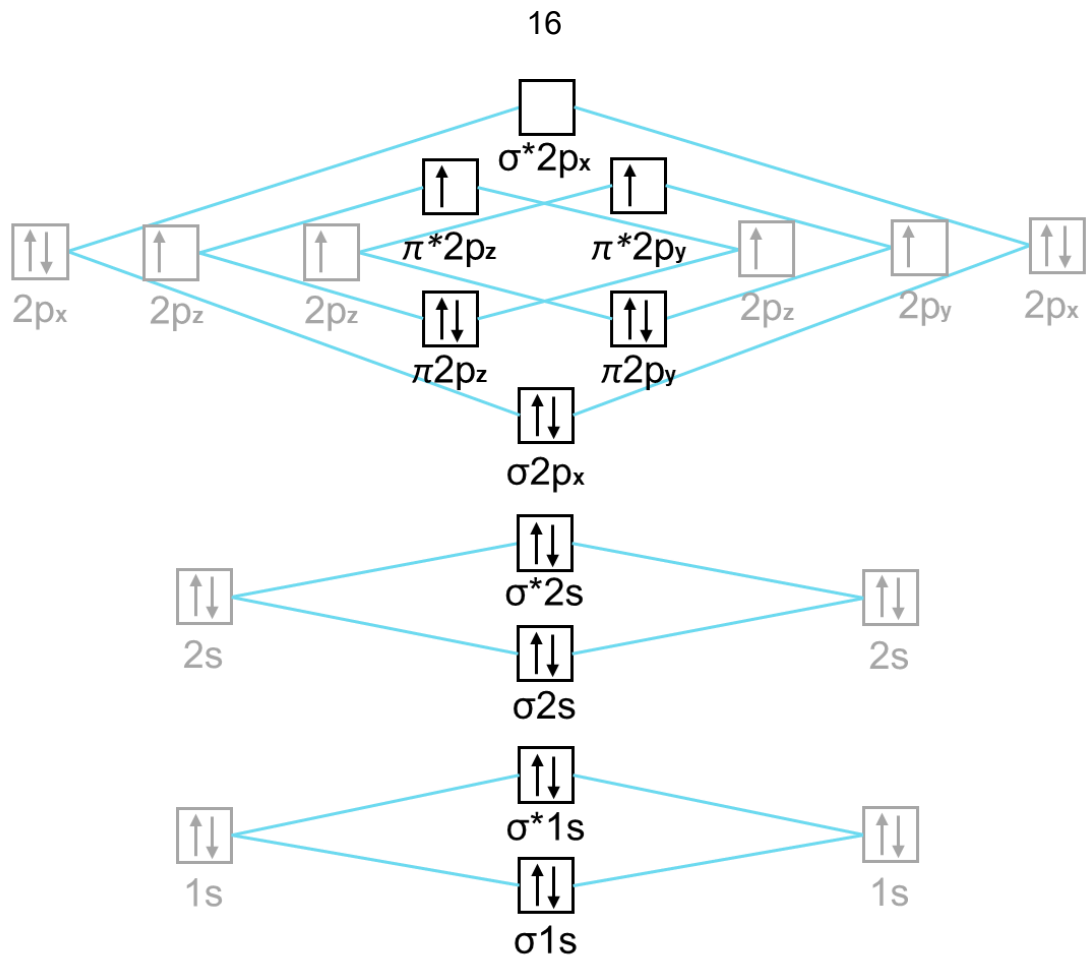
Kuva 5. Minimenergiaperiaate, Hundin sääntö ja Paulin kielto-sääntö kvanttikemiassa. Kuvassa punaisella ovat merkitty kohdat, jossa sääntöjen ehdot eivät täyty.

Minimiperiaatteen mukaan, mahdollisimman alhaiset energiatasot täyttyvät ensin elektroneilla. Energiatasoilla 1, 2, 3 ja niin edelleen, on alikuoria, kuten s, p, d ja f, jotka sisältävät eri muotoisia orbitaaleja. Orbitaalit kuvaavat avaruudellista aluetta, josta kaikkein todennäköisemmin voidaan löytää elektroneja. (Jyväskylän yliopisto 2022.)

Paulin kielto-säännön mukaan, millään saman atomin kahdella elektronilla ei voi olla identtisiä arvoja kaikille neljälle niiden kvanttinumerolle. Toisin sanoen enintään kaksi elektronia voi käyttää samaa orbitaalia. Kahdella elektronilla samassa atomiorbitaalissa on oltava vastakkaiset spinin, sillä saman spinin omaavat elektronit hylkivät toisiaan. (Singh 2016.)

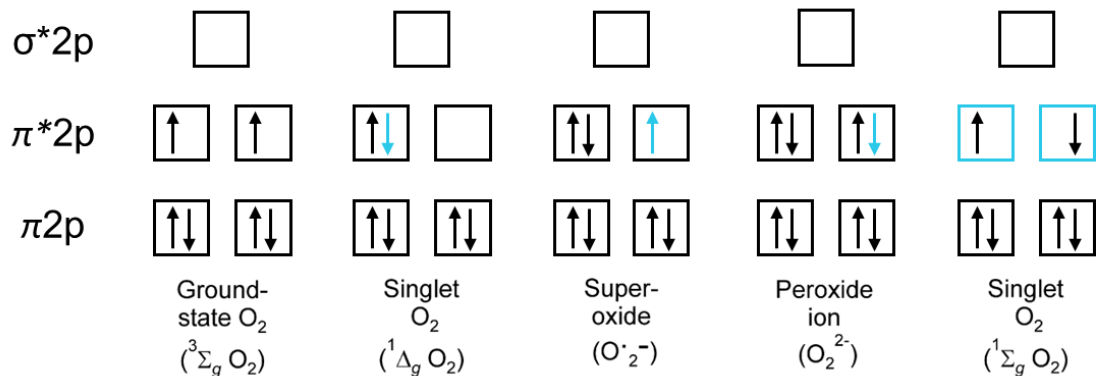
Hundin säännön mukaan, saman energian omaavat orbitaalit täyttyvät ensin yhdellä elektronilla. Koska saman spinin omaavat elektronit hylkivät toisiaan, nämä sijoittuvat mahdollisimman kauas toisistaan eri orbitaaleille niin pitkään kuin se on mahdollista. (LibreTexts 2021.)

Diatomisessa muodossaan ja vakaimmassa tilassaan hapen elektronikuorella on kaksi paritonta elektronia. Nämä sijaitsevat eri π^* -orbitaaleilla, omaten rinnakkaiset spinin (kuva 6).



Kuva 6. Happimolekyylin O_2 elektronikonfiguraatio. Muodostunut oikealla ja vasemmalla puolella olevista happiatomeista O (mukaillen Bangov 2016; Sosa-Torres ym. 2015)

Jos happimolekyyli hyväksyy toisen atomin tai molekyylin pari elektronia eli hahpettaa sen, molempien elektronien on oltava myös rinnakkaista spiniä sopiaksseen orbitaaleihin. Elektronipari atomisessa tai molekulaarisessa muodossa ei voi täyttää tätä kriteeriä Paulin kieltoäännön mukaisesti. Tämän takia elektronien siirto rajoittuu, ja happimolekyylillä on taipumus hyväksyä elektronit yksi kerrallaan kuvan 7 mukaisesti. (Sixta ym. 2006, 641–642.)

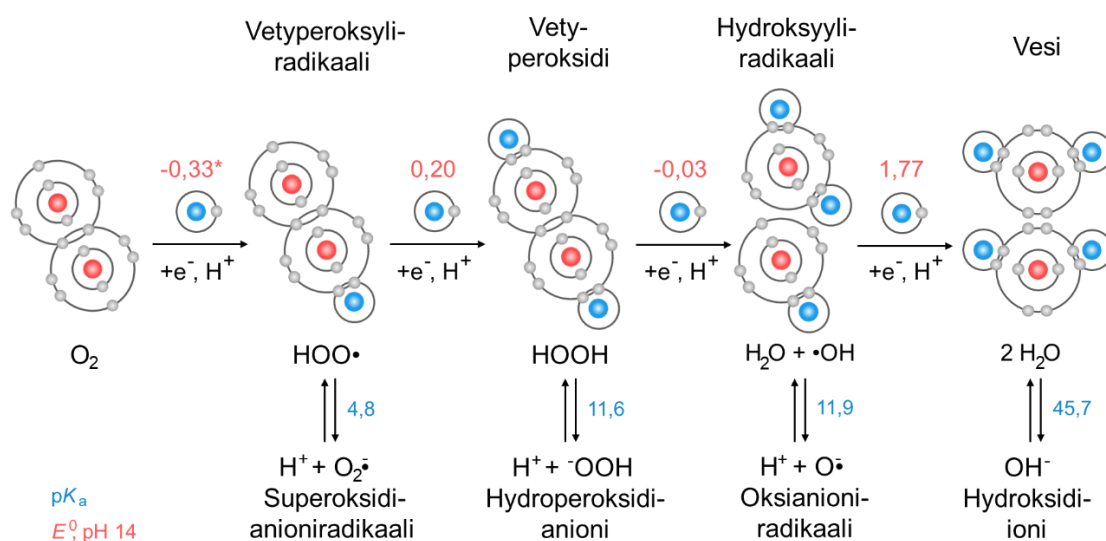


Kuva 7. Yksinkertaistettu versio happimolekyylin elektroninsiirrosta yksi kerrallaan (mukaillen Sixta ym. 2006)

Elektronien siirtyminen yksi kerrallaan selittää osaltaan, miksi O_2 reagoi hitaasti ei-radikaalisten yhdisteiden kanssa. Elektronien siirtymistä voidaan kuitenkin nopeuttaa ja helpottaa esimerkiksi nostamalla painetta ja lämpötilaa tai lisäämällä reaktioon katalysoiva aine.

3.2 Reaktiot ja liukoisuus

Hapen pelkistyessä muodostuu reaktiivisia yhdisteitä (kuva 8). Happimolekyylin rakenteen takia elektroninsiirto on rajoittunut, joten reaktio tapahtuu välivaiheittain aina yhden elektronin vastaanottamisella kerrallaan.



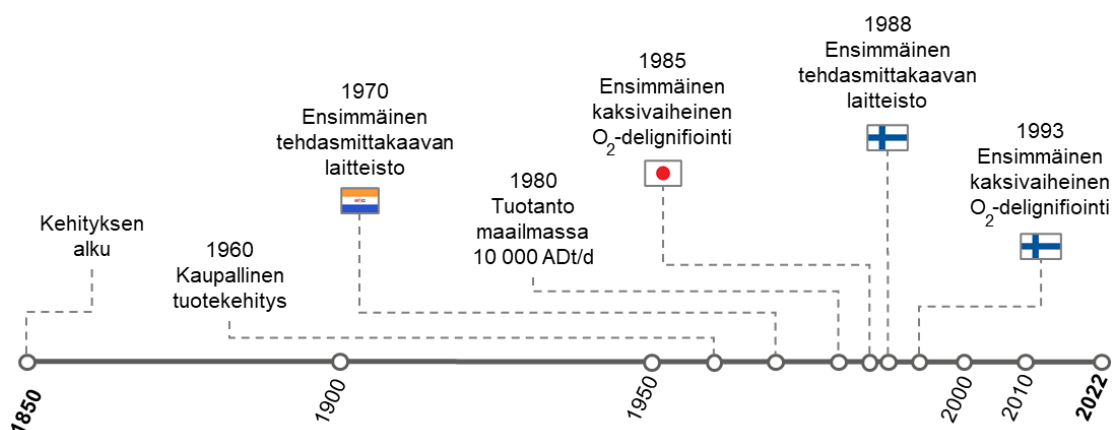
Kuva 8. Hapen liukeneminen veteen (ts. pelkistyminen), jolloin muodostuu reaktiivisia yhdisteitä (mukailen van Heiningen 2018; Sixta ym. 2006). Kuvassa ovat punaisella happiatomit, sinisellä vetyatomit ja harmaalla nukleonit eli protonit ja elektronit e^- .

Happidelignifioinnissa alkalisissa olosuhteissa (pH 10–13) reaktiivisten aineiden taipumus ottaa vastaan elektroneja vähenee huomattavasti. Tästä syystä reaktion käynnistymiseen tarvitaan tarpeeksi korkea lämpötila, jotta elektronien siirtyminen helpottuu. (Sixta ym. 2006, 643–644.)

Hapen liukoisuus veteen on noudattaa Henryn lakia, jossa vakio H on riippuvainen kaasusta, lämpötilasta sekä nestefaasin epäpuhtauksista (Hietaharju 2013). Van Heiningenin (2021) mukaan hapen liukoisuuden veteen ei pitäisi olla merkittävästi eriävä verrattuna sen liukoisuudesta mustalipeään. Toisin sanoen hapen liukoisuuden happidelignifioinnissa määrää vain paine ja lämpötila. Happidelignifioinnin kemialliset reaktiot alkavat hapen liukenemisella, ja reaktion välituotteet toimivat epäspesifisinä hapettimina (Mutikainen 2011).

4 HAPPIDELIGNIFIONTI

Happidelignifiointi eli happivalkaisu on laajalti selluteollisuudessa käytetty ja vaikiintunut ligniinin poistovaihe pesun ja valkaisuun välissä. Happidelignifioinnin tavoitteena on parantaa massan optisia ominaisuuksia ja saantoa jatkoprosesseja varten. Sen kehittäminen alkoi 1850-luvulla (kuva 9), mutta haasteena oli vielä selluloosaketjujen suuri pilkkoutuneisuus ja hapen vähäinen liukoisuus. Kaupallistaminen sai alkunsa yli 100 vuotta myöhemmin, kun tutkijat huomasivat pienen lisäyksen magnesiumsuoloja vähentävän ketjujen pilkkoutumista huomattavasti. Ensimmäinen yksivaiheisen happidelignifioinnin tehdasmittakaavan laitteisto otettiin käyttöön 1970-luvulla Etelä-Afrikassa, SAPPI Enstran tehtaalla. (Esteves ym. 2020; Sixta ym. 2006; Dahl 2021.)



Kuva 9. Happidelignifioinnin kehityksen historia (mukaillen Dahl 2021)

Vaikka laitteistoa alettiin asentamaan muihinkin tehtaisiin, vielä kymmenenkin vuoden päästä happidelignifioitua massaa tuotettiin maailmassa vain noin 10 000 ADt päivässä. Kuitenkin samalla vuosikymmenellä keskisakeustekniikan kehityksen myötä, happidelignifiointi yleistyi etenkin Ruotsissa ja Japanissa. Ensimmäinen kaksivaiheinen happidelignifiointi otettiinkin käyttöön Japanissa vuonna 1985 Oji Paperin Tomakomaiin tehtaalla. Vuonna 1996 maailman happidelignifioitun massan tuotanto oli jo noin 160 000 ADt päivässä eli noin 16 kertaa enemmän 16 vuotta sitten. (Sixta ym. 2006, 628–631.)

Suomeen ensimmäinen yksivaiheinen happidelignifiointilaitteisto tehtiin vuonna 1988 Pietarsaaren Wisaforestin koivusulfaattilinjalle. Noin viisi vuotta myöhemmin myös kaksivaiheinen happidelignifiointi otettiin käyttöön Veitsiluodon Kemijärven tehtaalla. (Dahl 2021.)

Happidelignifioinnin yleistyminen johtuu sen monista taloudellisista hyödyistä, kuten kemikaalikustannuksissa ja energiasäästöissä. Nykyään happidelignifioinnin tärkeimmät hyödyt ovat ympäristölliset. Delignifiointivaiheen suodos pystytään kierrättämään prosessissa talteenottojärjestelmissä, ja käytetyt kemikaalit laskevat BOD-, COD- ja AOX-arvojen ja kloorattujen yhdisteiden määrää. (ForestBioFacts 2021a; van Heiningen ym. 2018; Esteves ym. 2020.)

Toisaalta happidelignifioinnin haittana pidetään sen investointikustannuksia, mutta nämäkin lieventyvät pitkällä aikavälillä tarkasteltuna. Klooridioksilla tehtävään delignifointiin verrattuna sillä on alhaisempi selluloosan hajoamisselectiivisyys ja reaktiivisuus ligniinin kanssa. (van Heiningen ym. 2018.)

4.1 Vaiheet

Ennen varsinaista happidelignifointia massa käy läpi keiton jälkeisen pesuprosessin. Pesussa kuitumassasta poistetaan ja otetaan talteen keiton aikana liuennut orgaaninen aines ja epäorgaaniset keittokemikaalit (Metsä Fibre Oy 2014). Massan pesu ennen delignifointia on hyvin tärkeää, sillä keitosta tulevan korkean pesuhäviön on todistettu heikentävän delignifioinnin tehoa (van Heiningen ym. 2018). Happidelignifointi voidaan suorittaa joko yksi- tai kaksivaiheisena prosessina. Yksivaiheisessa delignifioinnissa (O-vaihe) havupuun kappalukua pudotetaan 40–45 % ilman, että massan ominaisuudet kärsivät merkittävästi ja kaksivaiheisessa (OO-vaihe) 55–70 % (Dahl 2021).

Happidelignifioinnissa kemikaaleina käytetään teollisen hapen lisäksi hapetettua valkolipeää (sisältää NaOH:ia) ja suoja-aineena magnesiumsulfaattia (Metsä Fibre Oy 2014). Magnesiumsulfaatti ($MgSO_4$) onkin yleisimmin käytetty kemikaali suojaamaan selluloosan hajoamista metalli-ionien vaikutuksesta. Kun se lisätään ennen NaOH:ia, sen vaikutus reaktiossa on merkittävä (Huang ym. 2021). Erityisesti havupuumassan happidelignifioinnissa käytetyn $MgSO_4$:n määrä on pieni, vain 0,05–0,1 % ilmakuivaa sellutonnin kohden (ForestBioFacts 2021b).

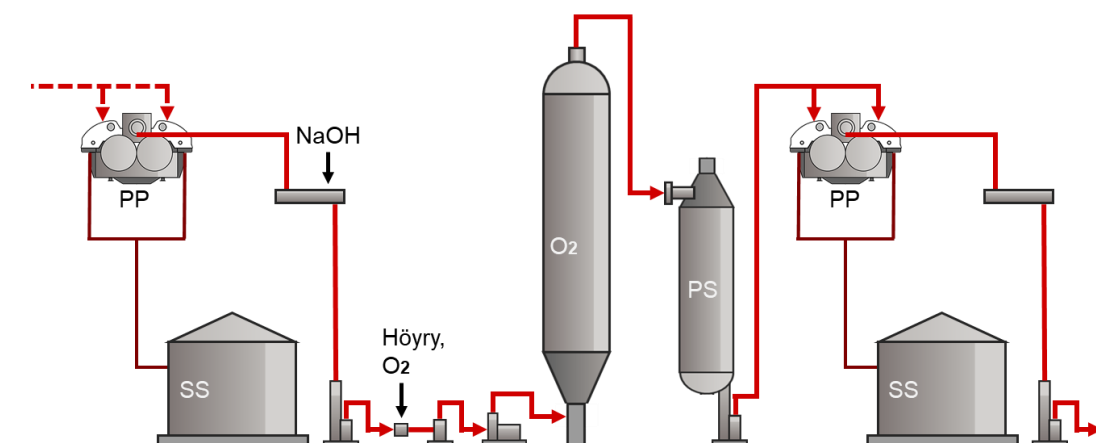
Taulukossa 3 on esitetty happidelignifioinnin O- ja OO-vaiheiden tyypilliset prosessiolosuhteet keskisakealle (10–14 %) havupuumassalle. Kummassakin vaiheessa pesun jälkeen massan sekaan lisätään alkali- ja happiannos.

Taulukko 3. Tyypilliset prosessiolosuhteet happidelignifioinnin eri vaiheissa keskisakealle hapuvuomassalle (mukailien Chirat ym. 2011, 556)

Prosessi		O-vaihe	OO-vaihe 1. reaktori	OO-vaihe 2. reaktori
Sakeus	[%]	10–14	10–14	10–14
Aika	[min]	50–60	10–40	60–80
Lämpötila	[°C]	85–105	80–85	90–105
Paine	[bar]	7–8	7–10	3–5
Alkaliannos	[kg/t]	22–30	20–40	0–10
MgSO ₄ -annos	[kg/t]	1–2	1–2	–
Happiannos	[kg/t]	18–25	15–30	0–10
Delignifiointiaste*	[%]	40–55	35–45	55–65

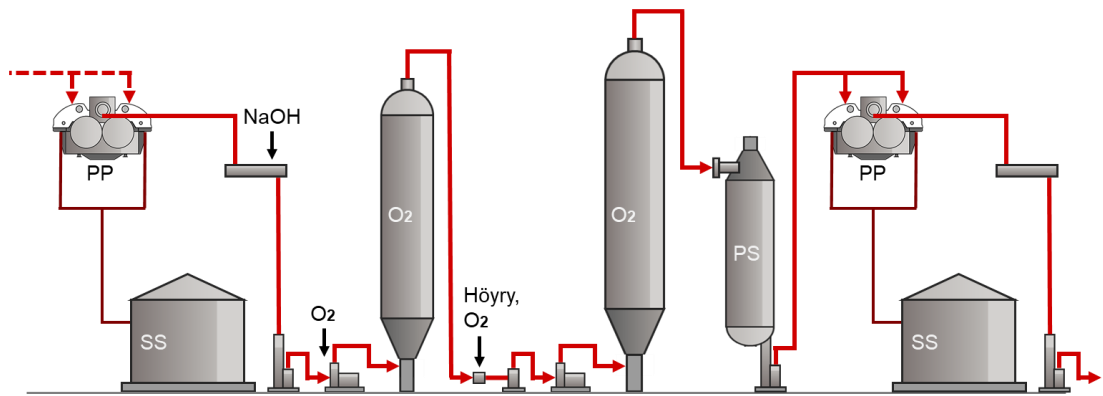
* Alun kappaluvin ja O- tai OO-vaiheen jälkeisen kappaluvin erotus, jaettuna alun kappaluvin.

O-vaiheen delignifioinnissa magnesiumsulfaatin, alkalin ja hapen lisäksi massasuspensioon sekoitetaan kuumaa höyryä lämpötilan nostamiseksi. Sekoitus tapahtuu ennen reaktoria. Reaktio kestää noin 50–60 minuuttia. (Kuva 10.)



Kuva 10. Yksivaiheinen happidelignifiointi (mukailien ForestBioFacts 2020; Saldivia 2003). Delignifioinnin alussa ja lopussa ovat pesupuristimet (PP), suodossäiliöt (SS) ja reaktorin jälkeen puskusäiliö (PS).

OO-vaiheen delignifioinnissa ensimmäiseen reaktoriin syötetään pesun jälkeen yleensä vain kemikaalit ja happiannos (kuva 11). Kemikaalit voidaan syöttää joko ennen ensimmäistä reaktoria tai kahdessa osassa ennen kumpaakin reaktoria riippuen käytetyistä pumpuista ja miksereistä. Reaktio kestää yleensä vain 10–40 minuuttia, jonka jälkeen lisätään tarvittaessa lisää happea ennen toista reaktoria. Ennen toista reaktoria massa lämmitetään höyryn avulla noin 10–20 celsiusastetta korkeammaksi, jonka jälkeen delignifiointireaktio jatkuu vielä noin 60–80 minuuttia. (ForestBioFacts 2021b.)



Kuva 11. Kaksivaiheinen happidelignifiointi (mukaillen ForestBioFacts 2020; Saldivia 2003). Delignifiointin alussa ja lopussa ovat pesupuristimet (PP) ja suodossäiliöt (SS) kuten O-vaiheessa, ja toisen reaktorin jälkeen puskusäiliö (PS).

Sekä O- että OO-vaiheissa delignifiointireaktion jälkeen massa poistetaan reaktorin yläosasta puskusäiliöön kaasun erottamiseksi massasuspensiosta. Tämän jälkeen massa pestään mahdollisimman tehokkaasti ja liennut aines palautetaan takaisin kiertoon. (Chirat ym. 2011, 557.)

Liunneen aineen palauttamisella kiertoon voidaan vähentää muun muassa tehtaan tuoreveden käyttöä, esimerkiksi Äänekosken biotuotetehtaalla valkaisu-alkalinen suodos ja haihduttamolta saatava sekundäärilauhde kierrätetään jälkimmäisen happivaiheen pesurille. Näin ollen myös jätevedenkäsittelyyn johdettujen suodosten ja orgaanisen aineksen määrä vähenee tehostaen samalla liunneen aineksen talteenottoa. (Metsä Fibre Oy 2014.)

4.2 Kemialliset reaktiot

Happidelignifiointin kemialliset reaktiot ovat osittain tuntemattomia. Niin sanottujen pääreaktioiden lisäksi on olemassa monia muita rinnakkaisia ja peräkkäisiä reaktioita, jotka muodostavat mm. erilaisia hapen johdannaisia. Lisäksi ligniinin monimutkainen rakenne, sen vaihtelevuus eri puulajeittain ja jopa lajien sisällä luovat omanlaisiaan haasteita kemiallisten reaktioiden selvittämisen kannalta.

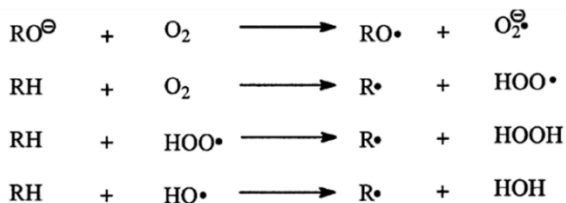
Kun sellumassa on käynyt sulfaattisellun keiton läpi ja siirtyy pesun jälkeen kohti happidelignifiointia, sen kemiallinen koostumus muuttuu. Merkittävä lasku on esimerkiksi hemiselluloosien ja etenkin ligniinin prosentuaalisissa määrissä. (Taulukko 4.)

Taulukko 4. Mäntypuun kemiallisten komponenttien muuttuminen ennen ja jälkeen sulfaatti-keiton (mukaiillen Yun 2007).

Rakenneosa		Mänty	
		Ennen keittoa	Keiton jälkeen
Selluloosa	[%]	40	35
Hemiselluloosa			
glukomannaani	[%]	16	4
ksylaani	[%]	8,9	5
muut polysakkaridit	[%]	3,6	-
Ligniini	[%]	27,7	3
Muut uuteaineet	[%]	3,5	0,5

Happidelignifiointi alkaa hapen liukenemisella nestefaasiin (ks. kuva 8), jonka jälkeen happi diffundoituu kuituun lämpötilan, alkalien ja paineen vaikutuksesta. Vaikka happidelignifiointi koostuu monista erilaisista reaktioista, sitä voidaan havainnollistaa initiaatio-, propagaatio- ja terminaatioreaktioilla (kuva 12). Näissä reaktioissa muodostuu reaktiivisia ryhmiä, jotka ovat edellytyksenä muille valkaisu vaiheille. (Yun 2007, 22.)

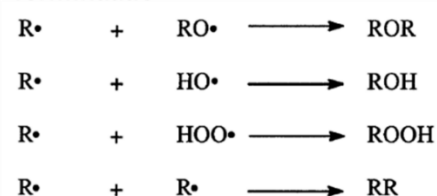
Initiaatio



Propagaatio



Terminaatio



Kuva 12. Happidelignifioinnin initiaatio-, propagaatio- ja terminaatioreaktiot (Alén 2000, 89)

Ensimmäisessä initiaatioreaktiossa ligniinin vapaat fenoliset hydroksyyli-ryhmät reagoivat. Fenoksidionit reagoivat hapen kanssa muodostaen peroksidianioneja ja fenoksidiradikaaleja. Muissa initiaatioreaktioissa ionisoitumattomien ryhmien

vetyatomi erkaantuu. Radikaaliketjureaktiot käynnistyvät näiden reaktioyhtälöiden pohjalta. Propagaatioreaktioissa muodostunut orgaaninen radikaali reagoi ensin hapen kanssa muodostaen peroksyyliradikaalin, joka jatkaa reaktioita muodostamalla jälleen uuden radikaalin ja irrottamalla vetyatomin funktionaalisesta ryhmästä. Terminaatioreaktioissa syntyneet radikaalit reagoivat keskenään. (Mutikainen 2011.)

Delignifointitehokkuuden on havaittu korreloivan oleellisesti fenolihydroksyyli-ryhmien pitoisuuden kanssa. Tämä vahvistaa sitä, että happimolekyylin vapaat fenoliset hydroksyyli-ryhmät ovat reaktiivisia kohtia ligniinin kanssa. (Gomes ym. 2018.)

4.3 Pesuhäviön merkitys

Happidelignifointiin massan mukana liuenneet aineet (pääasiassa ligniini) vaikuttaa negatiivisesti delignifointiin johtuen kuituihin sitoutuneen ja suodokseen liunneen ligniinin välisistä kilpailevista reaktioista. Happidelignifoinnin jälkeisestä pesusta kierrätetty hapettunut suodos on vähemmän haitallinen delignifoinnille verrattuna keittovaiheesta peräisin olevaan hapettumattomaan liunneeseen aineeseen. (Wilke ym. 2017.)

Sankari ym. (2004) tutkivat COD:ta aiheuttavien pesuhäviökomponenttien (metanolin, kraft-ligniinin, glukoosin, ksyloosin sekä metaani-, etaani-, glykoli- ja maitohapon) vaikutuksia havupuun sulfaattisellun happidelignifointiin. Kyseiset yhdisteet ovat tyypillisiä sulfaattisellun kuitulinjojen, happidelignifoinnin ja valkaisun pesusuodoksissa. Tulokset osoittivat, että vain ksyloosilla ja muurhaishapolla oli vaikutusta happidelignifointivaiheen toimintaan. Komponenteista muurhaishappo tehosti happidelignifointivaihetta alentamalla kappalukua ja nostamalla vaaleutta, kun taas ksyloosi vaikutti päinvastaisesti. Muut COD:ia aiheuttavat komponentit eivät vaikuttaneet kappalukuun tai vaaleuteen ja millään komponentilla ei ollut vaikutusta massan viskositeettiin. Erikseen pesuhäviökomponenttina lisätty kraft-ligniini ei vaikuttanut tutkittuihin edellä mainittuihin happivaiheen vasteisiin.

Vaikka monet kuitulinjalla esiintyvät kemialliset yhdisteet suodoksissa aiheuttavat pesuhäviötä COD:na happivaiheessa, vain harvoilla niistä on vaikutusta sen

toimintaan. Sankari ym. (2004) totesivat myös tulosten perusteella, että COD-parametri ei ole paras työkalu pesuhäviön merkityksen arvioimiseen.

5 MALLINNUS

Happidelignifiointia on tutkittu useilla erilaisilla mallinuksilla. Ensimmäinen malli kehitettiin vuonna 1973, mutta se perustui puhtaasti matematiikkaan. Se ennusti kappaluvun ja alkalien konsentraation kehittymistä ajan, lämpötilan, alkalikonsentraation ja ”lattiason ligniinin” funktiona. Lattiason ligniinillä tarkoitetaan ligniinin määrää, jota voidaan poistaa vain vähän. Myöhemmin mallinuksien parametreja, vakioita ja tutkittavia suureita on muunneltu. (Kuitunen ym. 2011.)

Mallinuksissa käytettyjen parametrien eroavaisuudet selittyvät erilaisilla koeolosuhteilla, eri prosesseilla sekä sellulajeilla (Chirat ym. 2011, 493). Suuri osa mallinuksista ovat kuitenkin korrelaatiomalleja. Niiden periaate on yksinkertainen, mutta niistä puuttuu yleistäminen eivätkä ne huomioi riittävästi reaktiomekanismeja, kuten hapen aineensiirtoa. Kuitunen ym. (2011) mallinsivat happidelignifiointia kemiallisesta näkökulmasta huomioiden monia eri reaktiomekanismeja. Tästäkin mallinuksesta puuttui yleistäminen ja hapen aineensiirto, joten kyseinen mallinnus ei sovellu sellaisenaan tehdasmittakaavan ympäristöön tai käytäntöön.

Työn mallinnus pyrkii vastaamaan käytäntöä mahdollisimman tarkasti. Vaikka mallinnus pohjautuukin pitkälle van Heiningenin ym. (2003) mallinnukseen, sitä on tarkennettu esimerkiksi huomioilla hapen aineensiirto.

5.1 Malli ja sen parametrit

Työssä oleva mallinnus on rakennettu Microsoft Excel -taulukkolaskenta ohjelmaan (Käyhkö ym. 2021). Mallinnus pohjautuu van Heiningenin ym. (2003) julkaisussa käytettyihin parametreihin sekä funktioihin. Havupuumassan happidelignifioinnin kappareduktiota mallinnettiin yhtälön 2 mukaisesti,

$$\Delta K = - \left(3 \cdot \frac{10^6}{60} \right) e^{-\frac{51000}{8,314T}} \cdot ([OH^-])^{0,7} (C_{O_2})^{0,7} (K)^2 \Delta t \quad (2)$$

jossa	ΔK	Kappareduktio	[%]
	T	lämpötila	[K]
	$[OH^-]$	hydroksidi-ionien konsentraatio	[mol/l]
	C_{O_2}	liuenneen hapen konsentraatio	[mol/l]
	K	Kappaluku	[-]
	Δt	ajan muutos	[s]

Hapenkulutus on riippuvainen kappareduktiosta yhtälön 3 mukaisesti,

$$r_{O_2} = \frac{1,5 \cdot b_1}{32} \cdot \left(\frac{c}{100} \right) \cdot \Delta K \quad (3)$$

jossa	r_{O_2}	hapenkulutus	[mol/l]
	b_1	O ₂ :n stoikiometrinen kerroin *	[-]
	c	massan sakeus	[%]
	ΔK	Kappareduktio	[%]

* (g O₂ kulutettu / g ligniiniä poistettu).

Yhtälön 3 arvo 1,5 kuvaa havupuun kappayksikön vastaavaa 1,5 grammaa ligniiniä 1,0 kg massaa kohden. Numero 32 on happimolekyylin moolimassa. Hapen aineensiirto lasketaan kertoimen avulla yhtälön 4 mukaisesti,

$$N = k_L a \cdot (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \cdot \Delta t \quad (4)$$

jossa	N	hapen aineensiirto	[g/l]
	$k_L a$	hapen aineensiirtokerroin	[1/s]
	$C_{O_2}^*$	hapen saturaatiokonsentraatio *	[g/l]
	C_{O_2}	hapen konsentraatio liuoksessa	[g/l]
	Δt	ajan muutos	[s]

* *paineesta riippuva.*

Mallinnuksen hydroksidi-ioninen kulutus lasketaan yhtälön 5 mukaisesti

$$\Delta[OH^-] = \frac{1,5 \cdot b_2}{40} \cdot \left(\frac{c}{100}\right) \cdot \Delta K \quad (5)$$

jossa	$\Delta [OH^-]$	hydroksidi-ionien kulutus	[mol/l]
	b_2	OH:n stoikiometrinen kerroin *	[-]
	c	massan sakeus	[%]

* (g NaOH kulutettu / g ligniiniä poistettu). Käytetty arvoa 0,90 (van Heiningen ym. 2003).

Kuten yhtälössä 3, yhtälön 5 arvo 1,5 kuvaa havupuun kappayksikön vastaavaa 1,5 grammaa ligniiniä 1,0 kilogrammaa massaa kohden. Numero 40 on natriumhydroksidin moolimassa.

Reaktorin paine korkeudessa h lasketaan yhtälön 6 mukaan:

$$p = p_{in} - 0,1 \cdot h \quad (6)$$

jossa	p	paine	[bar]
	p_{in}	paine reaktorin	[bar]
	h	reaktorin korkeus	[m]

Lisäksi mallinnuksessa on huomioitu hapen aineensiirtokerroin (yhtälö 7),

$$k_L a = \frac{12 \cdot D_{O_2} X_g}{A \cdot \left[\left(\frac{1}{X_g} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \cdot d_b^2} \quad (7)$$

jossa	$k_L a$	hapen aineensiirtokerroin	[1/s]
	D_{O_2}	hapen diffuusiovakio	[m ² /s]
	X_g	kaasun tilavuusosuus	[%]
	d_b	kuplan halkaisija	[m]
	A	hapen aineensiirtokertoimen korjauskerroin	[-]

Yhtälön on kuitenkin oletettu antavan aineensiirtokertoimelle liian suuria arvoja, joten vakio A :lla pienennetään laskettua aineensiirtokerrointa. Mallinnuksessa vakion arvona on käytetty lukuarvoa 4,0 ja hapen diffuusiovakion D_o^2 arvona $5,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. (Käyhkö ym. 2021.)

Mallinnuksessa huomioidaan myös pesuhäviön mukana tulevien liuenneiden aineiden vaikutus. Laskennassa arvioidaan pesuhäviön mukana tulevan alkalien määrä ja lisätään laskentaan. Liuenneen orgaanisen aineksen (ligniini) määrä on milligrammoina litraa kohden $0,33 \times \text{COD}$ -arvo. Tästä 30 % on hapettumaton ligniiniä, joka kuluttaa happea ja alkalia delignifioinnissa eli käyttäytyen samalla tavalla kuin kuidussakin oleva ligniini. (Käyhkö 2022.)

5.2 Datan ja mallinnuksen yhteensovitus

Data ja mallinnus voidaan yhteensovittaa eri tavoilla riippuen mitatuista suureista. Aluksi mallinnukseen kirjataan happidelignifioinnin reaktion olosuhteet ja sellumassan tiedot kuten paine, lämpötila, alkaliannos ja massan sakeus. Näiden perusteella mallinnus piirtää käyrän kappareduktiolle.

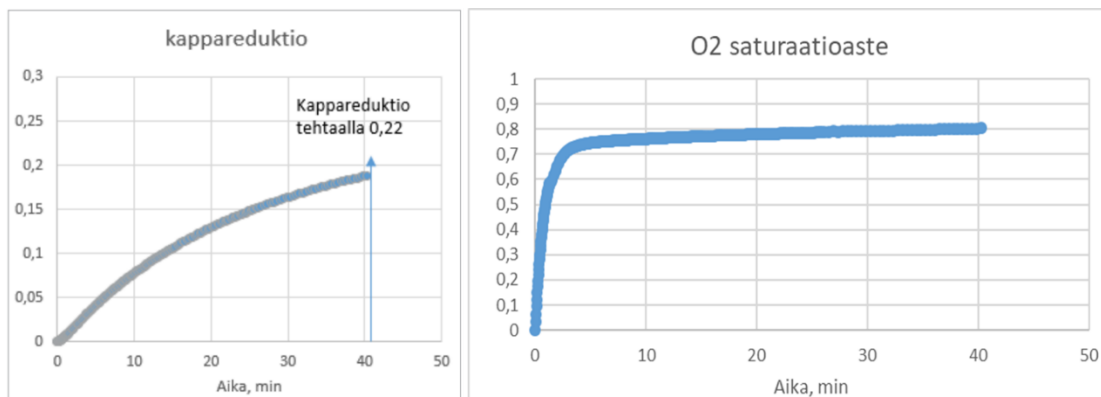
Itse mallin ja laboratoriodatan yhteensovittamiseen tarvitaan reaktio-olosuhteiden arvojen lisäksi myös laskennalliset kappareduktion arvot. Kappareduktio voidaan laskea mitattujen kappalukujen avulla yhtälöllä 8:

$$\Delta K = \frac{K_a \cdot K_t}{K_a} \quad (8)$$

jossa	ΔK	kappareduktio	[%]
	K_a	kappaluku alussa	[-]
	K_t	kappaluku tietyn ajan kuluessa	[-]

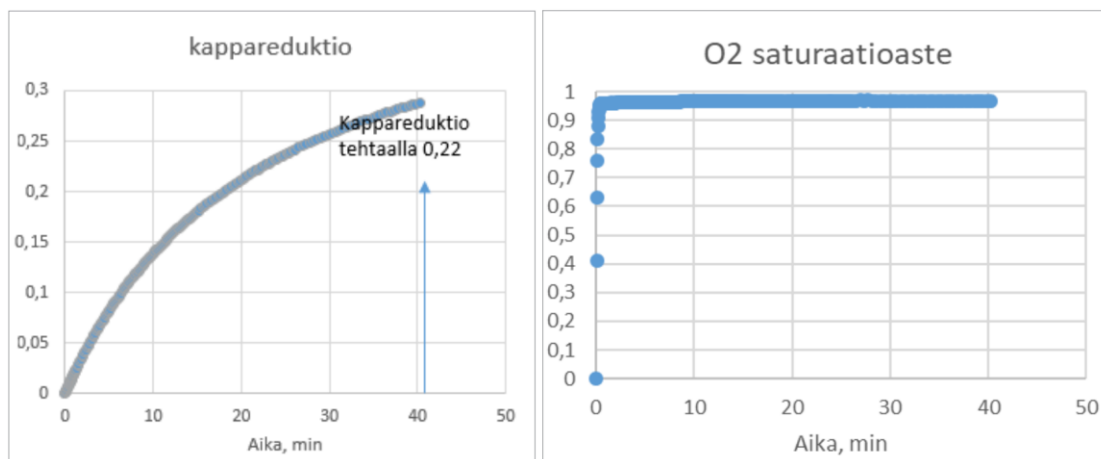
Lisäämällä yhtälön 8 perusteella lasketut kappareduktion arvot ajan funktiona mallinnuksen luomaan kuvaajaan, voidaan mallinnusta alkaa muokata tulosdatan pohjalta. Mallinnuksen kappareduktion korjauskertoimia I ja II muokkaamalla sen kuvaaja voidaan sovittaa olemassa olevan datan päälle ja mallinnuksen antamien parametrien arvoilla tutkia prosessin muita muuttujia tarkemmin.

Mallia voidaan soveltaa myös tehdasprosessiin (kuva 13). Kyseisessä esimerkissä laboratoriossa tehdyillä delignifioinneilla parametroitu malli ja mallinnuksella saatu arvio kappareduktiosta on todellisuutta hieman alhaisempi, mutta silti lähellä todellisuutta. Mallinnus myös indikoi liuenneen hapen konsentraation olevan reaktorissa noin 80 % saturaatiosta. (Käyhkö ym. 2021, 256.)



Kuva 13. Tehtaan prosessiolosuhteiden perusteella tehty mallinnus kappareduktiosta ja hapen saturaatioasteesta reaktorissa. Paine syötössä on 6,5 bar, lämpötila 90 °C, alkaliannos 9,5 kg/t, happiannos 8 kg/t, reaktorin korkeus 34 m ja keskimääräinen kuplakoko 0,4 mm. (Käyhkö ym. 2021, 256.)

Mallinnuksen avulla voidaan laskea tiettyihin parametreihin liittyvästä epävarmuudesta huolimatta erilaisia variaatioita sekä pystytään myös tutkimaan eri muuttujien vaikutuksien yhteyttä prosessiin. Kuvan 13 mukaisen mallinnuksen mukaan kyseisen reaktorin toimintatehokkuutta olisi mahdollista parantaa noin 40 %, jos syötetyn happikaasun muodostaman dispersion kuplakokoa saataisiin pienennettyä kokoluokkaan 0,15 mm. Näin ollen liuenneen hapen määrä olisi reaktorissa lähellä saturaatiopistettä. (Mt.)



Kuva 14. Mallinnettu tehtaan kappareduktio ja hapen saturaatioaste. Alkaliannos on 20 kg/t, happiannos 11 kg/t ja hapen kuplakoko 0,15 mm. (Käyhkö ym. 2021, 256.)

Jotta toimintatehokkuuden parantaminen olisi käytännössä mahdollinen, myös happiannoksen tulisi olla 11 kg/t ja alkaliannoksen 20 kg/t (Mt).

KOKEELLINEN OSUUS

6 TUTKIMUSAINIESTO

Työssä käytetty tutkimusaineisto koostui tehtaalta otetuista havusellu- ja suodosnäytteistä (kuva 15). Näytteet haettiin marraskuussa 2021. Sellumassa otettiin näytteenottoputkesta ennen happivaiheelle syöttöä. Suodosnäytteet otettiin kahdesta paikasta: keittämölle menevästä suodospumpusta sekä happivaiheen toisesta suodospumpusta. Lisäksi tehtaan laboratorion saatiin valmis kappanäyte O₂-vaiheen jälkeen.



Kuva 15. Työssä käytetty tutkimusaineisto

Näytteet otettiin suoraan linjasta, jolloin niiden lämpötila astioihin kerätessä oli noin 90 °C. Näytteet kuljetettiin tehtaalta Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Kuitulaboratorioon, jonka jälkeen niitä säilöttiin lukitussa ulkovarastossa (kuva 16.) Lämpötilavaihteluiden seurauksena astiat kääntyivät jonkin verran sisäänpäin.



Kuva 16. Tehtaalta haetut havusellu- ja suodosnäytteet

Näytteitä säilöttiin ulkovarastossa marras- ja huhtikuun välissä, josta ne nostettiin tarvittaessa sulamaan huoneenlämpöön kokeita varten. Koesuunnitelman näytteet nostettiin sulamaan samaan aikaan sisätiloihin, jotta ne olisivat tasalaatuisia.

Happivaiheen koeajojen lisäksi kappa-analysointorin eli METTLER TOLEDO T7 -titraattorin testaamiseen käytettiin erilaisia Kuitulaboratoriolla olleita kappanäytteitä. Näytteitä olivat muun muassa erilaiset havu- ja lehtipuista sekä eukalyptuksesta saadut kappanäytteet.

7 KOELAITTEISTO

Tutkimusympäristönä toimi Quantum Mark IV -reaktori (kuva 17). Reaktorin perusrakenne eroaa osin alkuperäisestä, mutta sen toimintaperiaate on sama. Reaktorilla voidaan pilotoida eri valkaisu vaiheita tehdasolosuhteita mukaillen.



Kuva 17. Koelaitteistona käytetty Quantum Mark IV -reaktori

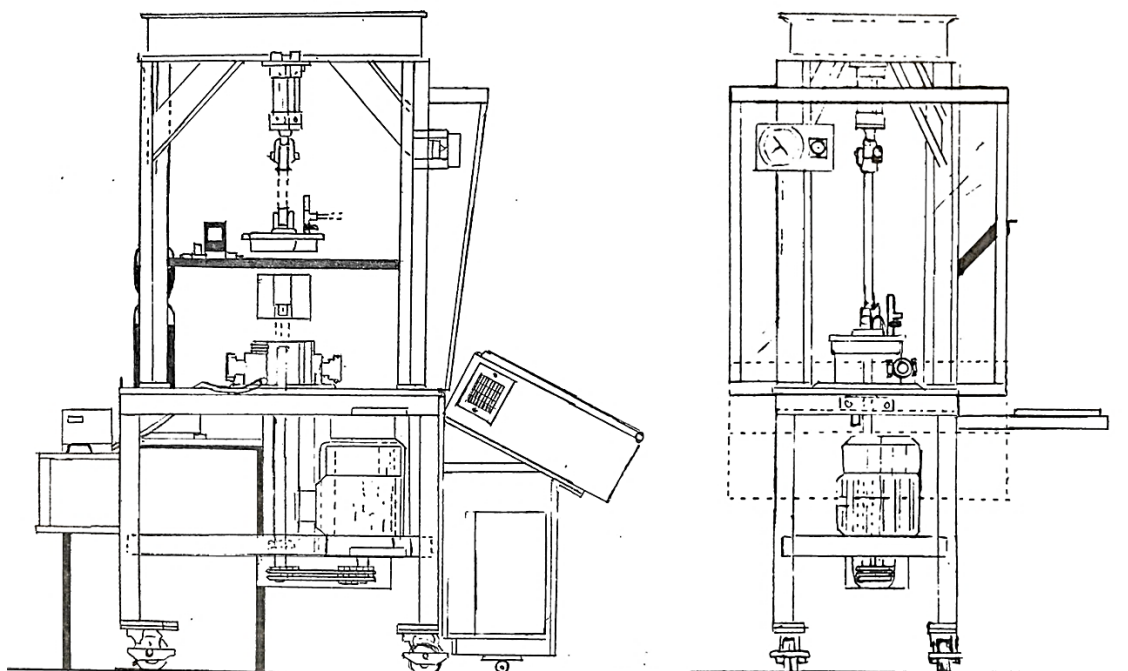
Hapenkulutuksen mittaamiseksi reaktoriin asennettiin kaasuvirtausmittari sekä vanhan happipullon tilalle vaihdettiin ORODOX®-kaasupullo. Koeajojen edessä vanha happipullo jouduttiin kuitenkin vaihtamaan takaisin. Reaktoria täytyi myös huoltaa, jotta siitä saatiin tiivis koeajoja varten.

Pääasiallisen koelaitteiston lisäksi kokeellisten tutkimusmenetelmien kehittämiseksi testattiin METTLER TOLEDO T7 -titraattoria. Työssä laadittiin koeajojen ja titraattorin testaamisen lisäksi myös käyttöohjeet titraattorilla tehtävää kappa-analyysia varten sekä Quantum Mark IV -reaktorilla tehtävää happidelignifointia varten (liite 3; liite 4).

7.1 Quantum Mark IV -reaktori

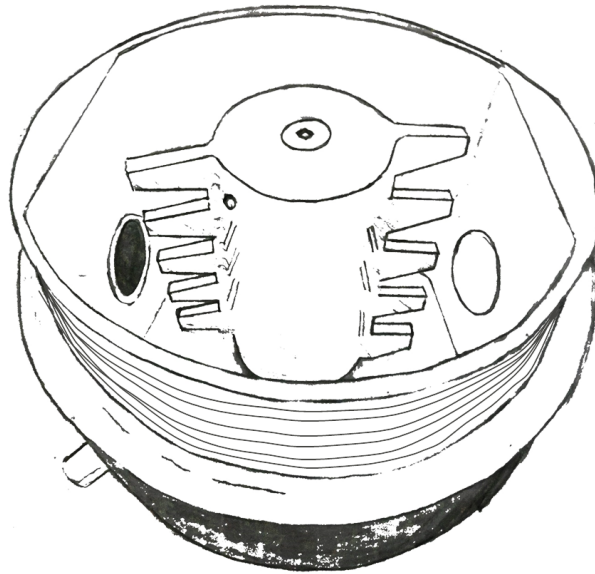
Ensimmäinen Quantumin laboratoriomikseri kehitettiin vuonna 1986 Ohiossa Yhdysvalloissa (kuva 18). Aluksi mikseri oli vain yrityksen omassa käytössä, mutta vuotta myöhemmin sitä alettiin myös myydä vierailijoiden toiveista. Mikseri soveltuu eri valkaisuvaiheiden pilotointiin esimerkiksi happidelignifoinnin ohella otsonivalkaisuun. Lisäksi sitä voidaan käyttää pelkkänä mikserinä. (QuantumTechn 2011).

Reaktori on kehitetty vastaamaan tehdasolosuhteita erilaisilla sekoitustehokkuuksilla ja sakeuksilla, jopa 25 %:n sakeudessa. Sen rakenne mahdollistaa sekoitusolojen simuloinnin ja niiden muokkaamisen laajallakin skaalalla. Sekoitusnopeus, -aika ja -väli voidaan asettaa automaattiseksi ohjauspaneelista tai tehdä se manuaalisesti. Reaktori toimii panosmaisesti, mutta siihen on mahdollista liittää kemikaalien syöttöyhteet. (KRS-Technologies Oy 1991).



Kuva 18. Työssä käytetty Quantum Mark IV -reaktori, vasemmalla edestä ja oikealla sivusta päin (mukaillen KRS-Technologies 1991)

Mikseripesä (kuva 19) on alkuperäiseltä tilavuudeltaan 4 litraa, mutta kanteen tehdyillä muokkauksilla, hammasrootorilla ja 8,5 mm:n renkaalla sen tilavuus oli 4,09 litraa (Rasi 2022b). Pesä on valmistettu ruostumattomasta teräksestä, joka on päällystetty teflonpinnoitteella kemikaalien aiheuttamien korroosion estämiseksi (Quantum Technologies Inc. 2020). Mikserin roottori voidaan modifioida kyseiseen käyttötarkoitukseen vaihtamalla sitä, esimerkiksi työssä käytettiin hammasrootoria, mutta aiemmin on testattu myös tasasivuista- ja vinottaislapaistarootoria.

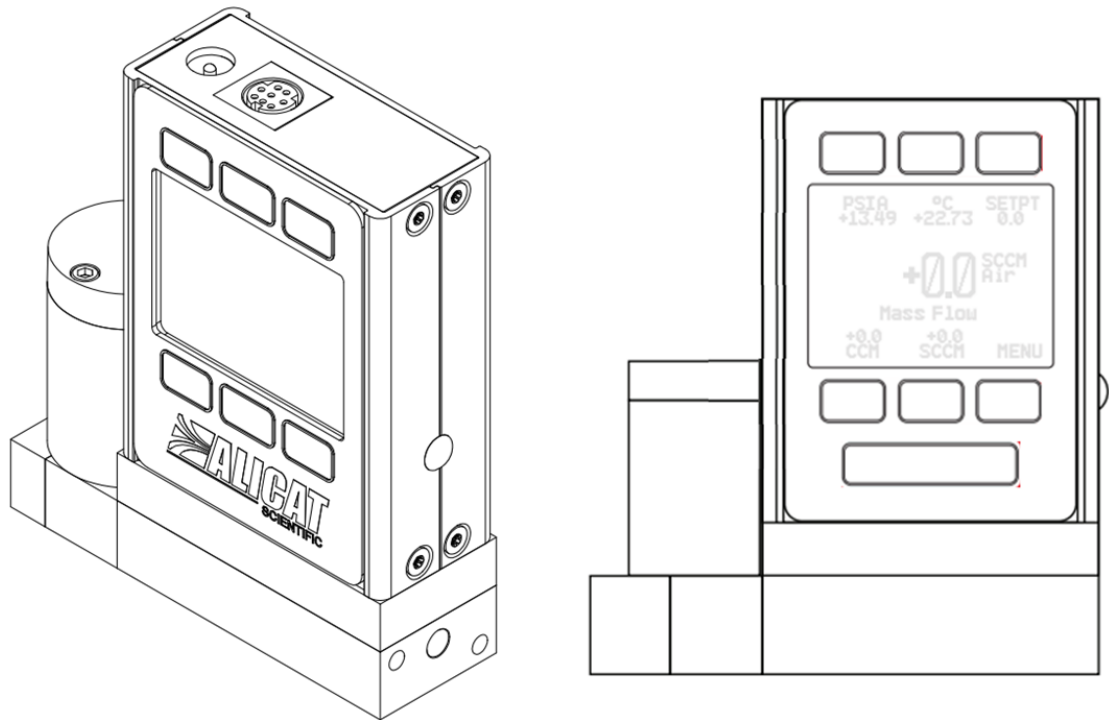


Kuva 19. Quantum Mark IV:n mikseripesä hammasrootorilla

Laboratoriomikserin lämmitysjärjestelmä on Julabo®:n MW-12 termostaattihaude. Lämmitykseen käytettiin tavallista ruokaöljyä. Lämmitysjärjestelmää voidaan ohjata manuaalisesti tai datankeruuhjelmiston avulla (liite 3).

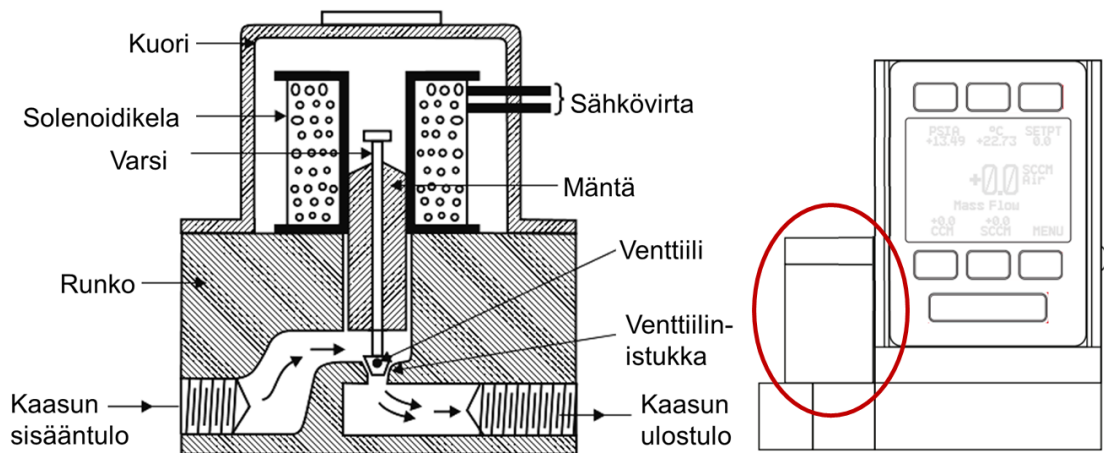
7.2 Alicat Scientific -virtausmittari

Delignifioinnissa kuluvan hapen määrän mittaamiseksi reaktoriin asennettiin virtausmittari (kuva 23). Alicat Scientific MC-sarjan kaasun massavirtauksen säätimellä pystyttiin sekä mittaamaan että säätämään kaasun ulostulon sopivaan paineeseen. Asetuksista valittiin reaktoriin haluttua painetta 1–0,5 baaria korkeampi paine sekä käytettävä kaasu eli happi. Mittarin virhe korkeassa tarkkuudessa on $\pm 0,4$ % virtauslukemasta ja $\pm 0,2$ % kokonaiskulutuksesta (Alicat Scientific 2020).



Kuva 20. Alicat Scientificin MC-5SLPM-D -massavirtausmittari (mukaillen Alicat Scientific 2020)

Koelaitteistossa käytetyn mittarin malli oli MC-5SLPM-D. Kyseisen mittarin venttiilin säätö toimii solenoidilla (kuva 24), joka koostuu muun muassa sähkömagneetista, sen liikuttamasta ankkurista (varresta) sekä männästä. Yksinkertaisesti solenoidikela synnyttää magneettikentän sähkövirran vaikutuksesta ja pakottaa magneettisen männän ylös. Kun sähkövirta katkaistaan, magneettikenttä katoaa ja mäntä palaa takaisin alas sulkien venttiilin. (The Engineering Mindset 2019)



Kuva 21. Vasemmalla solenoidin havainnekuva ja sen sijainti massavirtausmittarissa (mukaillen ElectricalWorkBook 2021; Alicat Scientific 2020)

Massavirtausmittari säätää annettujen arvojen perusteella venttiilin toimintaa. Kun paine on kasvamassa liian suureksi, se sulkee venttiilin. Tarvittaessa se

päästää venttiilistä ylimäärä kaasun ulos ohittamalla normaalin kaasun ulostuloaukon. (Rasi 2022a)

7.3 ODOROX®-happi

Teollisuuden käyttöön tarkoitettuja happikaasupulloja (O_2) löytyi pienimmillään 20 litran kokoluokassa, ja niiden paino oli noin 30 kilogrammaa per pullo (Industry Center 2022; Oy Linde Gas Ab 2022). Delignifioinnissa kuluvan hapen määrän mittaamiseksi kaasupullo piti pystyä punnitsemaan vaa'alla 0,1 g:n tarkkuudella. Laboratorion vaakojen kapasiteetti oli maksimissaan 12 kg, joten teollisuuden käyttöön tarkoitettut happikaasupullot eivät tähän koemenetelmään soveltuneet. ODOROX® eli hajustettua happea oli saatavissa sekä 5 että 10 litran pullokoossa. Viiden litran pullo kaasun painoi noin 8,7 kg, joten se oli mahdollista tilata tutkimuksia varten. Kuvassa 25 on käytetty happikaasupullo sekä tilattu ORODOX®-happikaasupullo.

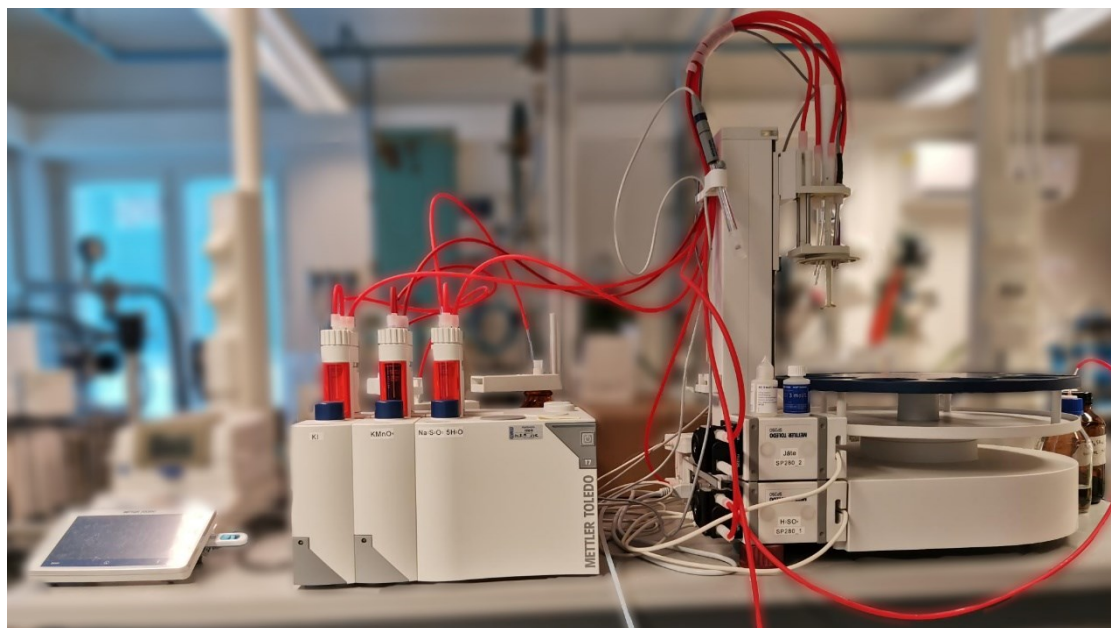


Kuva 22. Kuvassa vasemmalla alhaalla ORODOX®-happikaasupullo sekä oikealla teollinen happikaasupullo

ODOROX® on 99,9985 %:sta happea, mutta siihen on lisätty pahanhajuista dimetyylisulfidia 15 ppm:n verran. Tavallisesti sitä käytetäänkin hitsauskaasuna ilmaisemaan mahdollisia kaasuvuotoja, sillä ihminen pystyy aistimaan ilmassa jo 0,1 ppm pitoisuuden dimetyylisulfidia (Linde plc 2022). ODOROX®:illa ja hapella on muuten samankaltaiset ominaisuudet toisiinsa nähden, mutta ainoa ero on suhteellinen tiheys: hapen suhteellinen tiheys on 1,105 ja ODOROX®:in 1,14 (Woikoski Oy 2022a; Woikoski Oy 2022b).

7.4 METTLER TOLEDO T7 -titraattori

Kokeellisten tutkimusmenetelmien kehittämiseksi testattiin METTLER TOLEDO T7 -titraattoria (kuva 26), johon oli luotu kappa-analyysia varten omat testausohjelmansa yrityksen puolesta vuonna 2019. Nämä ohjelmat perustuvat standardeihin SCAN-C 1:00 ja ISO 302:2004, mutta itse titraus toteutuu pH:n perusteella (Mettler Toledo 2019).



Kuva 23. METTLER TOLEDO T7 -titraattori. Vasemmalla on ohjauspaneeli, keskellä titraattori ja oikealla automaattinen näytteenvaihtaja (autosampler).

Titraattorin rakenne koostuu ohjauspaneelistä, itse titraattorista, pumpuista ja automaattisesta näytteenvaihtajasta (autosampler). Kyseisessä titraattorissa on kolme eri byrettiä kaliumjodidille, kaliumpermanganaatille ja natriumtiosulfaatille. Autosampleriin on kiinnitetty pumput rikkihapolle, likavedelle sekä ionivaihdetulle vedelle. Sampleriin mahtuu kerrallaan yhdeksän näytettä huuhtelustian ja näyteastian lisäksi.

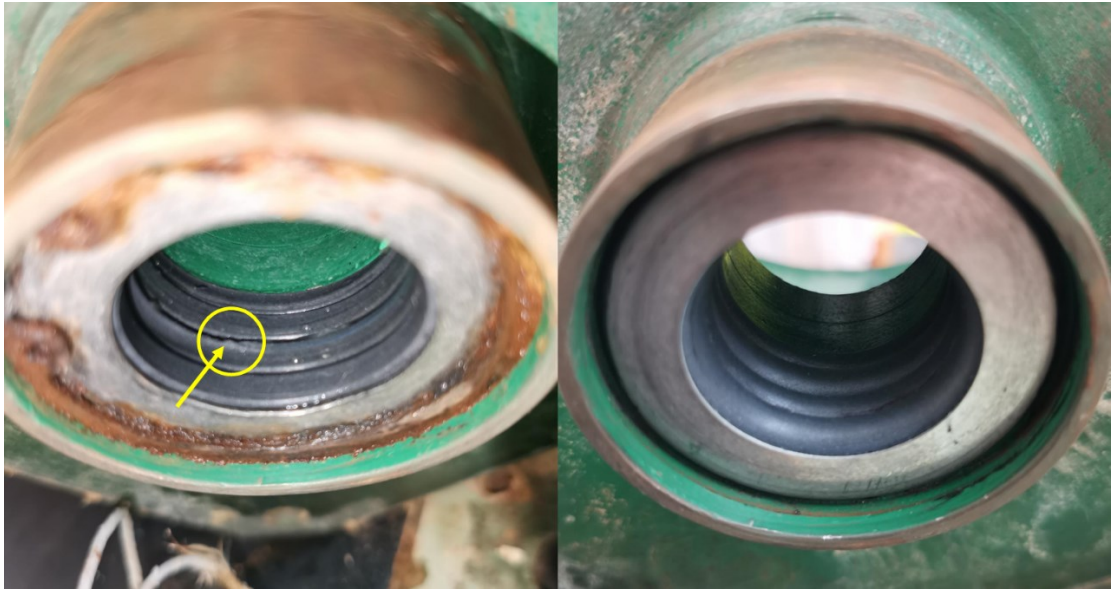
7.5 Muut koelaitteiston muokkaukset ja huoltotoimenpiteet

Quantum Mark IV -reaktorille tehtiin akselitiivisteiden vaihto vuotojen seurauksena. Reaktoripesä irrotettiin kiertämällä ensin pultit auki ja sitten nostamalla pesää vastakkaisilta puolilta samanaikaisesti asennus- ja sorkkarautaa apuna käyttäen (kuva 20). Pesän ja tason välinen alusta oli ruostunut, joten se puhdistettiin ja laitettiin takaisin paikoilleen. Poistoyhteeseen vaihdettiin vanhan UNITAPE-kierrettiivisteteipin tilalle MULTITAPE-kierrettiivisteteippi, sen paremman kemikaalikestävyys vuoksi (Unipak 2022).



Kuva 24. Quantum Mark IV -reaktorin pesän irrottaminen

Reaktori vuoti akselitiivisteiden kohdalta, sillä niissä oli murtuma. Uusia tiivisteitä vaihdettaessa tuli huomioida, että mahdollisia vaurioita ei irrotuksen jälkeen voinut tarkastella, sillä ne hajoavat entisestään irrotuksessa. Akselitiivisteiden sivut voideltiin liima- ja tiivistemassalla, jonka jälkeen ne asetettiin varovasti paikoilleen yksitellen. Lukkorengas oli hyvin ruostunut, joten se puhdistettiin ja voideltiin vaseliinilla ennen takaisin laittoa. (Kuva 21.)



Kuva 25. Vasemmalla vanhat tiivisteet, jossa keltaisella merkitty murtuma. Oikealla ovat uudet tiivisteet paikalleen asennettuna, mutta lukkorengas vielä puuttuu.

Akselitiivisteiden vaihtamisen jälkeen reaktorin tiiveys testattiin vedellä. Pohja ei enää vuotanut, mutta reaktorin kansi vuoti yhteiden ja O-renkaiden kohdalta. Yhteet kiristettiin ja niihin vaihdettiin uudet kierretiivisteteipit sekä tarvittaessa massattiin tukkoon liima- ja tiivistemassalla.

Vanhat O-renkaat (kuva 22) vaihdettiin uusiin ja rasvattiin voiteluvaseliini III:lla sekä testattiin uudelleen vedellä. Vuoto ei loppunut, joten vanhojen renkaiden tilalle tilattiin erikokoiset O-renkaat. Vanhat renkaat olivat halkaisijaltaan noin 4 mm, ja uusien renkaiden halkaisijaksi valittiin 4,5 mm. Koska reaktorin pesään oli sorvattu urat renkaiden varten, piti uudet renkaat mitoittaa urien ja kannen välisen etäisyyden perusteella.



Kuva 26. Quantum Mark IV:n vanhat O-renkaat

O-renkaiden materiaaliksi harkittiin Vitonia (FPM) kuten alkuperäisen Markin rakenteessa, mutta tarvittavaan kokoluokkaan sorvatussa materiaali kovenee entisestään (Rasi 2022a). Renkaiden tulee olla kuitenkin sen verran elastisia, etteivät ne murene kantta liikuttaessa ylös ja alas. Lopputuloksena O-renkaiden materiaaliksi valittiin NBR (nitrilikumi), joka tiiveyden testauksen jälkeen osoitautui erinomaiseksi vaihtoehdoksi.

8 KOEJÄRJESTELYT JA -MENETELMÄT

Työn mallinnusta tarkennetaan ja kehitetään kirjallisuudesta saatavien arvojen lisäksi tapauskohtaisesti tehtaalta saatavan datan ja laboratoriokokeiden perusteella. Laboratoriossa kokeita tehdään esimerkiksi Quantum Mark IV -reaktorin avulla sekä erilaisilla siihen asennetuilla mittausjärjestelmillä. Nämä mahdollistavat mallinnuksen kehittymisen myös käytäntöön soveltuvaksi yhdessä yritysyhteistyön, uuden mittaustekniikan ja perustutkimuksen kanssa.

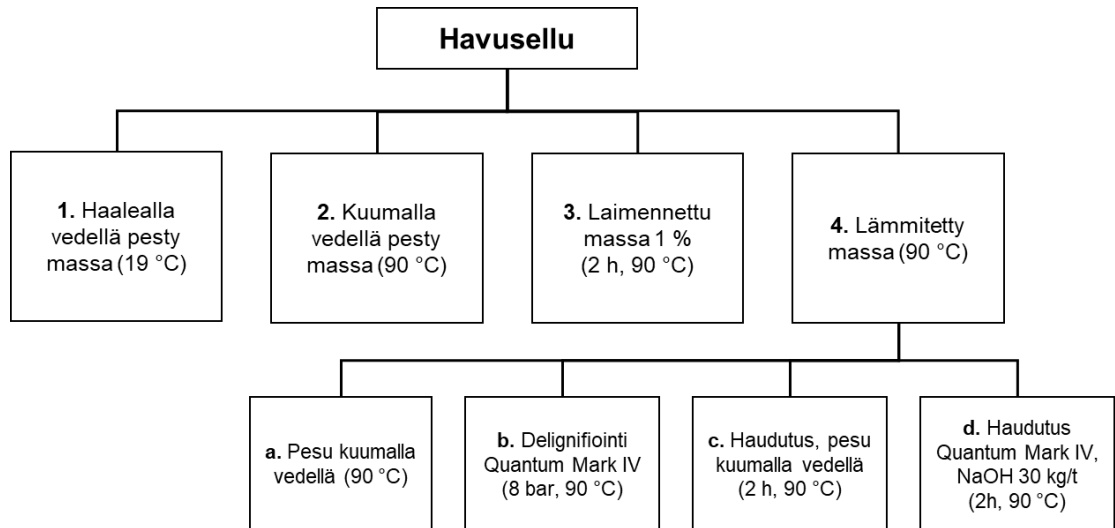
Aluksi testattavista massoista määritettiin kuiva-ainepitoisuudet standardin mukaisesti (SFS-EN ISO 638-2: 2021). Ennen pääasiallisia koeajoja massoilla tehtiin käsittelykokeita, joiden tarkoituksena oli selvittää erilaisten käsittelytapojen vaikutuksia massaan. Lisäksi virtausmittaria varten tehtiin kalibrointi tulosten myöhempää analysointia varten. Varsinaiset koeajot tehtiin Quantum Mark IV -laboratoriomikserin happidelignifioinnin käyttöohjetta noudattaen (liite 3). Kappa-analysaattorin analyseissä noudatettiin siihen luotuja käyttöohjeita (liite 4).

8.1 Käsittelykokeet

Työssä tehtiin varsinaisten koeajojen lisäksi myös kokeita, joiden tavoitteena oli selvittää erilaisten käsittelytapojen vaikutuksia ligniinin käyttäytymiseen. Samalla tutkittiin mallinnuksen kannalta seuraavia kysymyksiä:

- Kuinka näytteitä tulisi käsitellä laboratoriossa ennen kappa-analyysia?
- Vastaako tilanne enää käytäntöä, kun massa on otettu tehtaalta ja tämän jälkeen seissyt pitkään ensin kuumassa ja sitten kylmässä?
- Aiheuttaako pelkkä massan seisotus kuumassa ligniinin liukenemistä ja edistääkö tätä alkalin lisääminen massaan?
 - Voiko delignifiointia tapahtua happivaiheessa ilman reaktioita hapen kanssa?
- Miksi delignifioinnin alussa ligniiniä näyttäisi liukenevan nopeammin kuin mitä mallinnus ennustaa?

Kokeet suoritettiin määrittämällä kappaluku standardin mukaisesti eri tavoin käsitelystä havumassasta (ISO 302:2015(E)). Erilaiset käsittelytavat ovat tiivistetty ja jaoteltu kuvaan 27. Testattavia näytteitä tuli yhteensä 10. Kaikki näytteet pestiin testien jälkeen ohjeiden mukaisesti (liite 3).



Kuva 27. Käsittelykokeiden jaottelu

Kohdassa 1 massa pestiin haalealla (19 °C) vedellä, ja kohdassa 2 kuumalla (90 °C) vedellä. Kohdassa 3 massa laimennettiin 1 % sakeuteen laimennusyh-tälön 9 mukaisesti, jonka jälkeen sitä lämmitettiin Quantum Mark IV -reaktorissa kahden tunnin ajan 90 °C:ssa. Laimennusta varten ratkaistun V_1 -arvon perusteella punnittiin oikea määrä massaa laimennukseen, jonka jälkeen siihen lisät-tiin vettä lopulliseen tilavuuteen V_2 asti (yhtälö 9).

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \rightarrow V_1 = \frac{c_2 V_2}{c_1} = \frac{c_2 V_2}{c_1} \quad (9)$$

jossa	c_1	alkupitoisuus	[%]
	V_1	alkutilavuus	[g]
	c_2	lopullinen pitoisuus	[%]
	V_2	lopullinen tilavuus	[g]

Kohdassa 4 massa lämmitettiin 90 °C:een, ja samaa massaa testattiin neljällä eri tavalla, kohdissa a–d. Kohdassa a näyte pestiin kuumalla vedellä, ja kohdassa b massaa delignifioitiin 8 baarissa 90 °C:n lämpötilassa 90 minuutin ajan ainoastaan hapella. Näytteet otettiin 10 ja 90 minuutin kohdalla, ja ne pestiin kuumalla vedellä. Kohdassa c massan lämmitystä 90 °C:ssa jatkettiin kahden tunnin ajan, jonka jälkeen otettu näyte pestiin kuumalla vedellä. Viimeisenä d kohdassa massaa haudutettiin reaktorissa samassa lämpötilassa kahden tunnin ajan, mutta siihen tehtiin alkalinen (NaOH) lisäys suhteella 30 kg/BDt. Lopuksi otettu näyte pestiin kuumalla vedellä.

8.2 Kappa-analysointori

Kokeellisten tutkimusmenetelmien kehittämiseksi testattiin ja tutkittiin METTLER TOLEDO T7 -titraattoria eli toisin sanoen kappa-analysointoria. Etukäteen tiedettiin, että käsin mitatut kappaluvut erosivat automaattisella titraattorilla tehdystä. Tavoitteena oli selvittää, mistä tämä johtui ja onko tilanne korjattavissa. Lisäksi haluttiin tietää, oliko käsin tehtyjen ja analysointorin antamien tulosten välinen hajonta lineaarinen.

Titraattorin byretit oli kalibroitu viimeksi vuonna 2019, joten aluksi ne kalibroitiin uudelleen. Titraattorin byrettien ja pumppujen syöttöä testattiin eri prosentilla, 100 ja 50 %. Saadut millilitra määrät mitattiin vaa'alla ja mittalasilla sekä tulokset kirjattiin ylös. Jokainen mittaus toistettiin viisi kertaa kemikaalia ja syöttöprosenttia kohden. Saatujen tulosten perusteella titraattori kalibroitiin uudelleen. Syöttöprosenttia muutettiin niin, että byrettien syöttö millilitroina oli tavoitearvossaan.

Kalibroinnin jälkeen erilaisia kappanäytteitä testattiin sekä käsin että analysointorilla. Testattavia näytteitä oli yhteensä 31, joista kaikista tehtiin rinnakkaisnäytteet eli vähintään kaksi koepistettä testausmenetelmää kohden. Analysointorin kappa-analyseissa noudatettiin sille luotuja käyttöohjeita (liite 4).

8.3 Hapenkulutuksen määrittäminen

Hapenkulutusta määritettiin aluksi ORODOX®-kaasupullon, vaa'an ja kaasuvirtausmittarin avulla. Kaasupullosta ja vaa'asta luovuttiin, sillä vaa'an taseus oli haasteellista. Aluksi kaasupullo kiinnitettiin löyhästi reaktoriin niin, että laboratoriovaa'an päällä ollessaan kiinnitykset eivät vaikuttaneet sen massaun. Vaaka kuitenkin reagoi muutoksiin erittäin herkästi ja pelkkä hallin oven avauksen synnyttämä ilmavirta sekoitti vaa'an lukeman. Vaikka ilmavirran vaikutus saatiin rajattua pois, massaa sekoittaessa kaasupullo liikkui sen verran, että tuloksista ei voitu olla varmoja.

Irrotetun kaasupullon punnitsemista harkittiin, mutta tällöin tulokset olisi saatu ainoastaan koko delignifioinnin ajalta ilman koepisteitä. Joka kerta kun kaasupullo irrotettiin kaasunsyötön katkeamisen seurauksena reaktorin paine laski eli happea kului reaktioissa. Tänä aikana kulunutta happea ei pystytty varmuudella

mittaamaan. Lopulta kokeet päädyttiin tekemään ainoastaan virtausmittarin avulla, sillä näin koelaitteisto pysyi kaikista stabiilimpana. Koeajot suoritettiin ohjeistusta noudattaen (liite 3).

8.3.1 Kemikaalien lisäys

Tarvittavien kemikaalien määrien laskemiseksi piti määrittää, paljonko delignifioitavaa massaa on mahdollista laittaa reaktoriin, kun kaasutilavuudeksi tavoiteltiin 10–15 %. Reaktorin maksimi täyttötilavuus määritettiin yhtälöllä 10:

$$V_{rmax} = V_r - (V_{\%} \cdot V_r) \quad (10)$$

jossa	V_{rmax}	reaktorin maksimi täyttötilavuus	[ml]
	V_r	reaktorin tilavuus	[ml]
	$V_{\%}$	haluttu kaasutilavuus	[%]

Kaasutilavuuden avulla pystyttiin laskemaan, kuinka paljon delignifioitavaa massaa voidaan laittaa kemikaaleineen reaktoriin. Massasta määritettiin aluksi kuiva-aine prosentteina standardin mukaisesti (SFS-EN ISO 638-2:2021). Kuiva-aineen perusteella laskettiin itse massa-annoksen sisältämän kuiva-aineen osuus.

Kemikaalien määrät laskettiin massan sisältämän kuiva-aineen avulla yhtälöllä 11. Natriumhydroksidin annokset muunnettiin kg/BDt:stä prosenteiksi jakamalla luku 1 000:lla ja kertomalla 100:lla (tai vaihtoehtoisesti kertomalla suoraan 10:llä).

$$m_{kem} = m_{ka} \cdot x_{\%} \quad (11)$$

jossa	m_{kem}	punnittava kemikaali	[g]
	m_{ka}	uunikuiva massa reaktorissa	[g]
	$x_{\%}$	haluttu kemikaaliannos	[%]

Punnittu kemikaalit liuotettiin yhteensä 75 g ionivaihdettua vettä samalla magneettisekoittimella sekoittaen. Ensin NaOH liuotettiin 50 g vettä ja MgSO₄ 25 grammaan vettä. Lopuksi kemikaalit yhdistettiin.

Kemikaalien lisäys tehtiin panostoimisesti heti, kun massa ja reaktori olivat saavuttaneet tavoitelämpötilan. Natriumhydroksidia (NaOH) lisättiin massan kuiva-aineeseen suhteutettuna riippuen koeajosta joko 10 tai 20 kg/BDt. Tehtaalta saatujen tietojen mukaan magnesiumsulfaattia (MgSO₄) lisättiin massaan suhteutettuna 0,25 % ilma-kuivaa sellutonnin kohden.

8.3.2 Datan käsittely ja kalibrointi

Hapenkulutuksen määrittämiseksi virtausmittarin lukema piti kalibroida, sillä se näytti epärealistisen suuria lukuja. Kalibrointi suoritettiin suodoskokeiden sekä tilavuusmittauksien avulla.

Suodoskokeissa sekä lipeän että veden hapenkulutus mitattiin virtausmittarin avulla rinnakkaistesteineen. Reaktori täytettiin 21 °C vedellä (tilavuus 3,6 litraa), johon lisättiin 0,5 g dispergointiainetta. Hapen osapaine säädettiin 8 baariin, jonka jälkeen kulutusta mitattiin 10 minuutin ajan. Samat testit toistettiin myös mustalipeällä. Kyseisenä aikana näissä olosuhteissa kumpaankin nesteeseen liukeni mittarin lukeman mukaan 82 g happea.

Happi liukenee 1 baarissa veteen 42 mg/l ja 8 baarissa 336 mg/l. Näin ollen kokeessa happea tulisi liueta $3,6 \text{ l} \times 336 \text{ mg/l} = 1,2 \text{ g}$. Mittarin lukema 82 g korjattiin jakamalla se 1,2 g:lla, jolloin korjauskertoimeksi saatiin 68.

Korjauskertoimen arvo tarkistettiin tilavoinnin kalibroinnin avulla. Yhden baarin nousu Quantum Mark IV -reaktorissa nosti mittarin lukemaa pienimmillään 96 g. Hapen tiheys NTP-olosuhteissa on 1,43 kg/m³, joten happea olisi pitänyt teoriassa kulua 1,43 g. Mittarin lukema jaettiin 1,43 g:lla, jolloin korjauskertoimeksi saatiin 67. Saadut korjauskertoimet vastaavat hyvin toisiaan. Hapenkulutuksen määrittämisessä mittarin lukemat jaettiin korjauskertoimen luvulla 67.

Hapenkulutus grammaa minuuttia kohden muutettiin kilogrammoiksi täysin kuivaa massaa kohden yhtälöllä 12.

$$O_{2\text{BDt}} = \frac{1000 \cdot O_{2\text{gt}}}{m_{ka}} \quad (12)$$

jossa	$O_{2\text{BDt}}$	hapenkulutus	[kg/BDt]
	$O_{2\text{gt}}$	hapenkulutus ajanhetkellä t	[g]
	m_{ka}	täysin kuiva massa reaktorissa	[g]

Kirjallisuudessa hapenkulutusta kuvataan yleensä yksikössä O_2 kg/ ΔK eli hapenkulutus kilogrammoina kappareduktioyksikön muutosta kohden. Kyseiseen yksikköön muuttamiseen tarvitaan kappa-alenema, joka laskettiin yhtälöllä 13.

$$K_{al} = K_a - K_t \quad (13)$$

jossa	K_{al}	kappa-alenema	[-]
	K_a	kappaluku alussa	[-]
	K_t	kappaluku ajanhetkellä t	[-]

Saatujen mittaustulosten perusteella hapenkulutus muutettiin yksikköön kilogrammaa kappareduktioyksikön muutosta kohden yhtälöllä 14.

$$O_{2\Delta K} = \frac{O_{2\text{BDt}}}{K_{al}} \quad (14)$$

jossa	$O_{2\Delta K}$	hapenkulutus	[kg/ ΔK]
	$O_{2\text{BDt}}$	hapenkulutus, BDt	[kg]
	K_{al}	kappa-alenema	[ΔK]

9 ANALYYSIT

Analyysit tehtiin niille määriteltyjen standardien perusteella. Standardien ajankohtaisuus tarkastettiin, ja tarvittaessa vanhojen versioiden tilalle tilattiin uudet viimeisimmät versiot. Muun muassa laboratoriolle olleen kappaluvun määrittämisen standardin tilalle tilattiin uusi versio vuodelta 2015.

Aluksi massasta määritettiin kuiva-ainepitoisuus standardin mukaisesti (SFS-EN ISO 638-2: 2021). Tulosten perusteella pystyttiin tämän jälkeen määrittämään kappaluku ja pH standardien mukaisesti (ISO 302:2015(E); ISO 6588-1:2021).

Kappaluvun määrittämisen laskentaan rakennettiin Microsoft Excel -taulukkolaskentaohjelmaan oma laskuri. Syötettäessä laskentaan tarvittavat alkutiedot, kuten massan kuiva-aineen ja punnittavan massan määrän, ohjelma laski automaattisesti täysin kuivan massanäytteen arvon (kuva 28).

KAPPA-LUVUN MÄÄRITYS		ISO 302:2015(E)										
$m_k = \frac{ka - \%}{100} \cdot m$ $a = 2 \cdot (b - V_m)$ $K = \frac{a \cdot d}{m_k}$												
Korjauskerron taulukko, KAPPA-luku 5 - 100												
ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
10	0,938	0,942	0,946	0,950	0,954	0,958	0,962	0,966	0,97	0,975		
20	0,979	0,983	0,987	0,991	0,991	1,000	1,004	1,009	1,013	1,017		
30	1,022											
Kappa 5 - 100				Kappa 5 - 100				Analysaattori				
Tiosulfaatin kulutus		symboli	Nolla ₁	Nolla ₂	yksikkö	Tiosulfaatin kulutus		symboli	Nolla ₁	Nolla ₂	yksikkö	
Keskisarvo		V _a	25,66	25,67	ml	Keskisarvo		V _b	23,81	23,74	ml	
		b	25,67					b	23,78		ml	
		Näyte		0-näyte (ilman kemikaalia)	10-näyte (ilman kemikaalia)	90-näyte (ilman kemikaalia)	Portugali	Oulun massa				
		Kappa 5 - 100		Kappa 5 - 100		Kappa 5 - 100		Kappa 5 - 100		Kappa 5 - 100		
		symboli	yksikkö	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)
Massan kuiva-aine	ka-%	%	31,51	31,51	30,67	30,67	32,67	32,67	29,51	29,51	17,32	17,32
Punnittava massa	m	g	2,000	2,000	2,200	2,200	3,200	3,200	5,037	5,003	2,308	2,305
Täysin kuiva massanäyte	m _k	g	0,630	0,630	0,675	0,675	1,045	1,045	1,486	1,476	0,400	0,399
Tiosulfaatin kulutus	V _m	ml	16,24	16,32	16,95	17,29	16,05	15,97	15,17	15,09	11,32	11,24
Permanganaatin kulutus	a	ml	19	19	17	17	19	19	21	21	29	29
syötä uudelleen	a	ml	19	19	17	17	19	19	21	21	26	26
Korjauskerron taulukosta	d		0,975	0,975	0,966	0,966	0,975	0,975	0,983	0,983	1,004	1,004
käsin mitattu KAPPA-luku	K	ml/g	29,4	29,4	24,3	24,3	17,7	17,7	13,9	14,0	65,3	65,4
keskiarvo			29,4		24,3		17,7		13,9		65,4	
Massan kuiva-aine	ka-%	%	31,51	31,51	30,67	30,67	32,67	32,67	29,51	29,51	17,32	17,32
Punnittava massa	m	g	2,005	2,003	2,201	2,201	3,204	3,206	5,009	5,000	2,305	2,307
Täysin kuiva massanäyte	m _k	g	0,632	0,631	0,675	0,675	1,047	1,047	1,478	1,476	0,399	0,400
Tiosulfaatin kulutus	V _m	ml	15,83	15,69	16,50	16,48	15,19	15,15	13,83	13,87	11,28	11,26
analysaattorin KAPPA-luku	K	ml/g	25,2	25,7	21,37	21,43	16,5	16,6	13,8	13,7	66,5	66,5
keskiarvo			25,4		21,4		16,5		13,8		66,3	

Kuva 28. Kappaluvun määrittämiseen ja analysaattorin testaukseen rakennettu ohjelmisto

Lisäksi syöttämällä tiosulfaatin kulutuksen ohjelma laski automaattisesti tarvittavat parametrit, joiden perusteella se haki korjauskertoimen automaattisesti kuvassa ylhäällä olevasta korjauskerrontaulukosta.

10 TULOKSET

Työn tulokset koostuvat happidelignifoinnin mallinnuksen ja kokeellisten menetelmien kehittämiseen liittyvistä osista. Pääasiassa työn koeajot tehtiin havuseluloosalla, mutta kappa-analysaattoriin liittyvissä testeissä käytettiin myös muita sellumassoja laajemman otannan saamiseksi.

Luvussa esitellään käsittelykokeissa, kappanalysaattorin testaamisessa sekä havusellun perusmallin ja hapenkulutuksen määrittämisessä saadut tulokset. Lisäksi työn tuloksena syntyi käyttöohjeet Quantum Mark IV -reaktorilla tehtävää happidelignifointia ja Mettler Toledo T7 -titraattorilla tehtävää kappanalyyysiä varten (liite 3; liite 4).

Ennen happidelignifointia täytyi määrittää reaktorin maksimi täyttötilavuus yhtälöllä 10, kun haluttu kaasutilavuus oli 10–15 %.

$$V_{rmax} = 4086 \text{ ml} - (10 \% \cdot 4086 \text{ ml}) = 3677 \text{ ml} \quad (10)$$

Täyttötilavuuden perusteella massaa punnittiin reaktoriin 3600 g, jonka kuiva-aine (ka-%) oli 13 %. Näin ollen kertomalla punnittu massa ja ka-% saatiin kuiva-aineen osuudeksi 468 g. Annosteltavien kemikaalien määrät kullekin koeajolle laskettiin kuiva-aineen osuuden avulla yhtälöllä 11. Koeajojen olosuhteet ovat koostettu taulukossa 5.

$$m_{kem} = 468 \text{ g} \cdot 0,25 \% = 1,17 \text{ g} \quad (11)$$

Taulukko 5. Koeajot ja niiden muuttujien paineen ja kemikaalien määrät

Koepiste		A	B	C	D	E	F
Paine	[bar]	8	8	4	4	2	8
Kemikaalit							
NaOH	[kg/BDt]	10	20	10	20	10	77,9
NaOH	[g]	4,68	9,36	4,68	9,36	4,68	36,46
MgSO ₄	[g]	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	9,13**

* Kemikaalit liuotettu 85 g vettä, ** MgSO₄ 1,95 %/BDt, muutoin 0,25 %/BDt.

Koeajojen reaktio-olosuhteet olivat sellumassan määrien (3 600 g), lämpötilojen (90 °C), delignifointiaikojen (90 min) ja sekoitusten kierrosnopeuksien (reaktorin mukaan 32 Hz) suhteen samat. Paineen suuruus vaihteli koepisteittäin kahdeksan, neljän ja kahden baarin välillä. Kemikaalien annostus oli pääasiassa joko 10 tai 20 kg/BDt:tä kohden, mutta koeajo F päädyttiin tekemään moninkertaisella kemikaaliannostuksella kokeellisessa mielessä. Koeajot tehtiin ohjeiden mukaisesti (liite 3).

10.1 Käsittelykokeet

Käsittelykokeiden tulokset ovat esitetty taulukossa 6. Käsittelykokeiden kohtien 1 ja 2 tulosten perusteella kuumalla vedellä pesu alentaisi hieman kappalukua (haalealla vedellä pestyn massan kappaluku 27,4 ja kuumalla vedellä 25,9). Toisaalta tehtaalla kappalukua määritettäessä massa pestään myös kuumalla vedellä ja siellä kappaluku oli noin 27.

Taulukko 6. Käsittelykokeiden kappalukujen tulokset

	Koe	1	2	3	4			
					a	b	c	d
Aika [min]	10					16,6	26,7	23,7
	30	27,4	25,9	25,5	26,6	-	25,6	23,8
	60					-	25,9	23,8
	90					10,7	25,4	23,8

Kuitenkin käsittelykokeen kohta 3 ja 4a tukevat väitöstä lämpötilan vaikutuksesta kappalukuun. Kohdassa 3 laimennettua massaa haudutettiin 90 °C:ssa kahden tunnin ajan, jolloin kappaluku on laskenut myös noin parin kappayksikön verran. Kohdassa 4a lämmitetyn ja kuumalla vedellä pestyn massan kappaluku putoaa vain noin yhden kappayksikön verran, mutta yleisesti ottaen se silti laskee verrattuna haalealla vedellä pestyyn massaan.

Käsittelykokeen kohdassa 4b delignifioidun massan kappaluku putoaa niin paljon, että tämän ei pitäisi olla mahdollista ja tuloksen täytyy olla virheellinen. Koe kuitenkin indikoi, että massassa on jäljellä merkittävä määrä jäännösalkalia. Kappareduktiot 10 minuutin kohdalla noin 0,4 ja 90 minuutin kohdalla noin 0,6. Kohdassa 4c kattilassa haudutetun massan kappaluku putoaa myös kokonaisuudessaan noin pari kappayksikköä. Kohdassa 4d kappaluku putoaa alkalisyksen takia noin 3 kappayksikköä eikä muutu ajan funktiona.

10.2 Kappa-analysoijan testaus

Titraattorin byrettien kalibrointi oli tehty viimeksi vuonna 2019 (taulukko 7). Tulokset osoittavat, että aiempi kalibrointi oli tavoitearvojen sisällä hajonnan suhteen.

Taulukko 7. Specific test report (Mettler Toledo 2019)

v. 2019		KMnO₄	Na₂S₂O₃	KI	Kriteeri	yksikkö
Syöttö	10 %	5.000	4.999	5.000	05.000 ± 0.007	mm
	50 %	25.001	25.000	24.997	25.000 ± 0.015	mm
	99 %	49.511	49.491	49.508	49.500 ± 0.030	mm

Titraattorin byrettien sekä pumppujen syöttö testattiin eri prosenteilla ja reagensseilla. Kaliumpermanganaatin (KMnO₄) ja natriumtiosulfaatin (Na₂S₂O₃) byrettien tilavuus oli 20 ml ja kaliumjodidin (KI) 10 ml. Laimennetun rikkihapon (H₂SO₄) ja ionivaihdetun veden pumppujen syötön tilavuus oli 50 ml. (Taulukko 8.)

Taulukko 8. Titraattorin byrettien sekä pumppujen syöttöjen mitatut tulokset

v. 2022		Byretit				Pumput		
Reagenssi		KMnO₄		Na₂S₂O₃		KI	H₂SO₄	H₂O
Byretin tilavuus/ pumpun syöttö [ml]		20		20		10	50	50
Syöttö tilavuudesta [%]		100	50	100	50	100	100	100
Syöttö [ml]	1'	21	11	20,75	11,0	10,4	50,0	50,0
	2'	21	11	20,75	10,5	10,5	50,0	50,0
	3'	21	11	20,75	10,5	10,5	-	-
	4'	21	11	20,75	10,5	10,5	-	-
	5'	21	11	20,75	10,5	10,5	-	-
keskiarvo [ml]		21	11	20,8	10,6	10,5	50,0	50,0

Taulukossa 8 esitetyistä mitatuista tuloksista voidaan huomata, että byretit syöttivät reagensseja noin 1–0,5 ml enemmän kuin tavoitearvo. Tulokset eivät muuttuneet kemikaalien ja niiden syöttöprosenttien kesken juurikaan, vaan pysyivät aina samoina. Pumppujen syötössä ei mittaustulosten perusteella ollut virheitä. Byretit kalibroitiin muuttamalla syöttöprosenttia mittausten perusteella. Reagenssien määrää mitattiin vaa'alla ja mittalasilla samalla muuttaen syöttöprosenttia niin kauan, kunnes saadut tulokset olivat tavoitearvossa.

Kappa-analysointia testattaessa havaittiin laitteen tekemän virheen olevan epälineaarinen suhteessa käsintehtyihin tuloksiin (taulukko 9). Pääasiassa tulokset osoittivat analysointorin antaman kappaluun olevan lähellä käsin saatuja tuloksia.

Taulukko 9. Käsin mitattujen kappalukujen (K) keskiarvot verrattuna analysaattoriin (A)

Näyte	K	A
1	65,1	65,5
2	23,4	23,8
3	23,6	25,2
4	26,6	26,2
5	16,6	17,8
6	10,7	11,7
7	29,4	25,4
8	24,3	21,4
9	17,7	16,5
10	13,9	13,8
11	65,4	66,3
12	16,2	15,9
13	12,2	12,5
14	23,2	23,3
15	23,0	20,4
16	18,7	18,8

Näyte	K	A
17	18,4	19,1
18	15,5	16,4
19	13,7	13,2
20	10,7	11,4
21	9,3	9,4
22	20,9	21,7
23	18,3	18,1
24	14,7	15,1
25	12,3	16,1
26	11,3	11,9
27	20,9	21,7
28	16,4	16,5
29	13,2	13,7
30	11,5	12,7
31	9,7	11,4

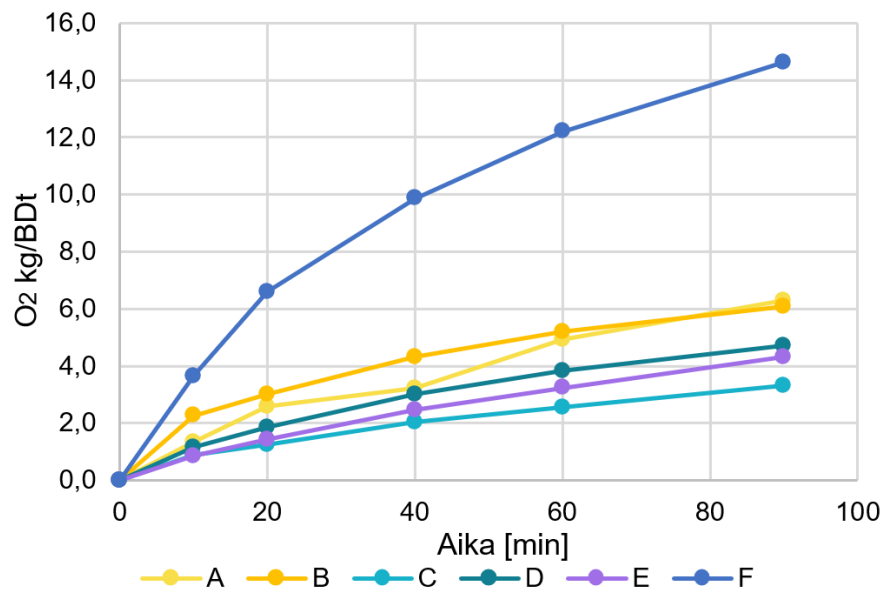
Laitteen korjaustoimenpiteiksi ehdotettiin joko vanhojen byrettien vaihtamista uusiin isompiin byretteihin tai laitteen lähettämistä kalibroitavaksi (Mettler Toledo 2022).

10.3 Hapenkulutus

Hapenkulutus mitattiin koeajojen aikana ohjeiden mukaisesti (liite 3). Saadut massavirtausmittarin lukemat jaettiin määritetyllä korjauskertoimella eli 67:llä. Hapenkulutukset muutettiin yksikköön kg/BDt yhtälöllä 12.

$$O_{2\text{BDt}} = 1000 \cdot \frac{0,63\text{ g}}{468\text{ g}} = 1,34\text{ kg/BDt} \quad (12)$$

Koepisteiden hapenkulutukset kyseisessä yksikössä kg/BDt ajan funktiona ovat esitetty samassa kuvaajassa. Tarkemmat tulokset ovat esitetty liitteessä 1 ja 2. Kuvaajasta voidaan huomata koeajon A kohdalla 20 minuutin jälkeen hajontaa. Tämä johtuu siitä, että virtausmittarin lukema alkoi tässä kohtaa pysähtelemään itsestään ja välillä kulutus kasvoi yllättäen. (Kuva 29.)

O₂ kulutus kg/BDt ajan funktiona

Kuva 29. Koeajojen hapenkulutukset kg/BDt ajan funktiona

Koeajot C ja D suoritettiin 4 baarin paineessa. Näiden hapenkulutukset suhteessa toisiinsa ovat lähes lineaariset. Koeajo B noudattaa myös tätä lineaarisuutta. Koeajossa E paineen ollessa 2 baaria ja NaOH-annoksen 10 kg tonnia kohden hapenkulutus on yllättävän suuri (olettaen että suuremmissa paineissa myös hapenkulutus kasvaa). Tämä johtuu todennäköisesti mittausvirheestä, sillä koeajo E tehtiin koeajon A jälkeen. Koeajossa F alkaliannos oli merkittävästi suurempi kuin muissa koeajoissa, 77,9 kg tonnia kohden 8 baarissa. Alkaliannoksen kasvun vaikutus on selkeästi havaittavissa myös hapenkulutuksen kasvuna. (Kuva 29.)

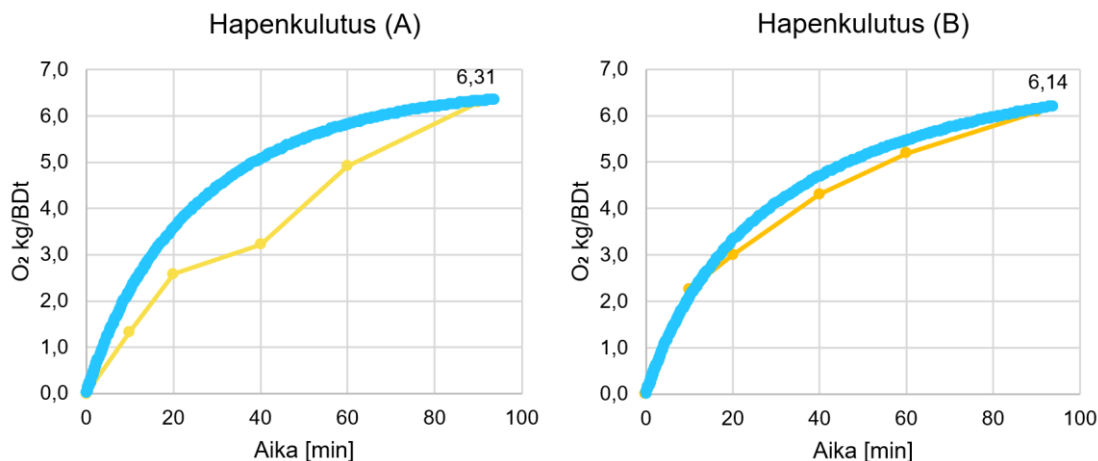
Hapenkulutus sovitettiin mallinnukseen siten, että aluksi mallinnukseen laitettiin oikea paine ja kemikaaliannos. Tämän jälkeen stoikiometristä kerrointa b_1 (ks. 25 yhtälö 3) muutettiin niin, että mallinnuksen ja tulosdatan loppupisteet osuivat toisiinsa (taulukko 10).

Taulukko 10. Koepisteiden mukaan muutetut b_1 eli hapenkulutuksen stoikiometristen kertoimien arvot sovittamiseksi dataan

Koepiste	A	B	C	D	E	F
b_1	0,36	0,25	0,21	0,22	0,28	0,40

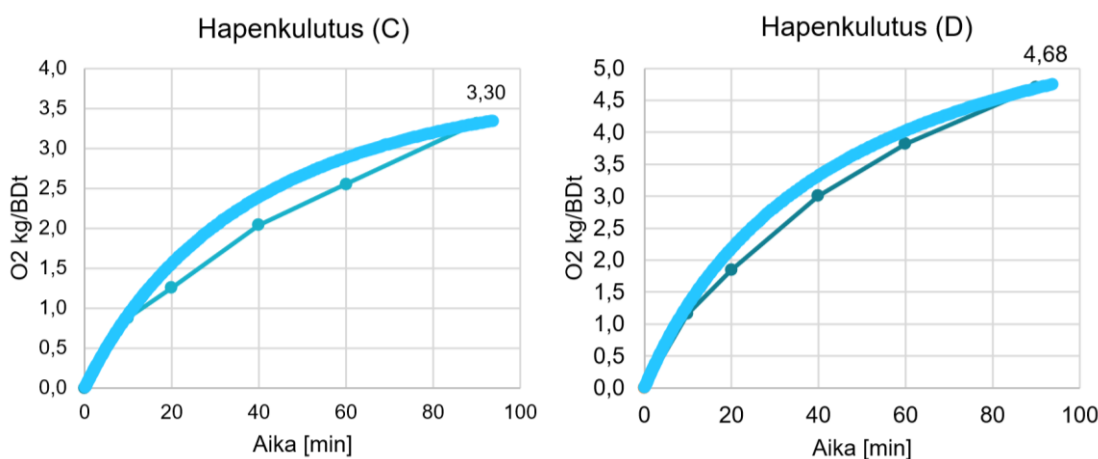
Koeajon A hapenkulutus oli paljon vähemmän mitä mallinnus ennustaa ja b_1 kerroin on myös suurempi mitä muissa samansuuruisilla koeolosuhteilla tehdyissä koeajoissa (0,36 verrattuna noin 0,2). Tätä selittää osittain virtausmittarin

väliaikainen pysähtely ja taas mittauksen jatkuminen. Koeajon B hapenkulutus noudattaa mallinnusta hyvin lineaarisesti stoikiometrisellä kertoimella 0,25. (Kuva 30).



Kuva 30. Koeajojen A (8 bar ja NaOH 10 kg/BDt) ja B (8 bar ja NaOH 20 kg/BDt) hapenkulutukset O₂ kg/BDt ajan funktiona

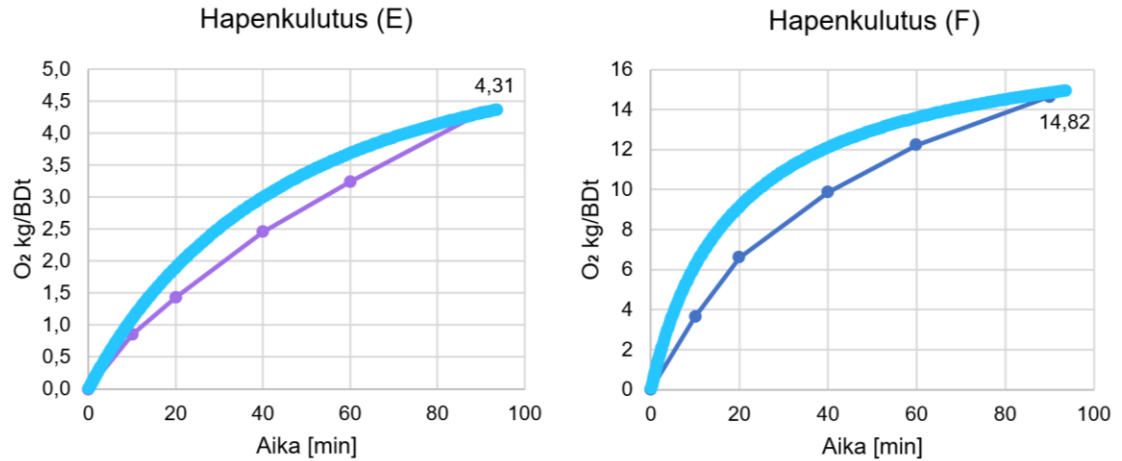
Koeajon C kohdalla mallinnus ennustaa hapenkulutuksen olevan happidelignifoinnin aikana jonkin verran korkeampi, mitä tulokset osoittavat. Kuitenkin lopuksi mallinnus ja tulosdata osuvat kohdilleen stoikiometrisellä kertoimella 0,21. Koeajon D hapenkulutus on muutoin hyvin lineaarinen suhteessa mallinnukseen, paitsi 20, 40 ja 60 minuutin kohdilla on huomattavissa pientä virhettä. (Kuva 31.)



Kuva 31. Koeajojen C (4 bar ja NaOH 10 kg/BDt) ja D (4 bar ja NaOH 20 kg/BDt) hapenkulutukset O₂ kg/BDt ajan funktiona

Koeajossa E hapenkulutus on myös vähemmän mitä mallinnus ennustaa. Hapenkulutus näyttää kasvavan mittausdatan mukaan melkein lineaarisesti. Koeajon F mallinnuksen hapenkulutus on ajoittain noin pari grammaa kilogrammaa

massaa kohden. Tuloksista on havaittavissa stoikiometrisen kertoimen olevan noin 0,2 paitsi suuremmalla alkalilisäyksellä (koeajo F) ja koeajossa A. (Kuva 32.)

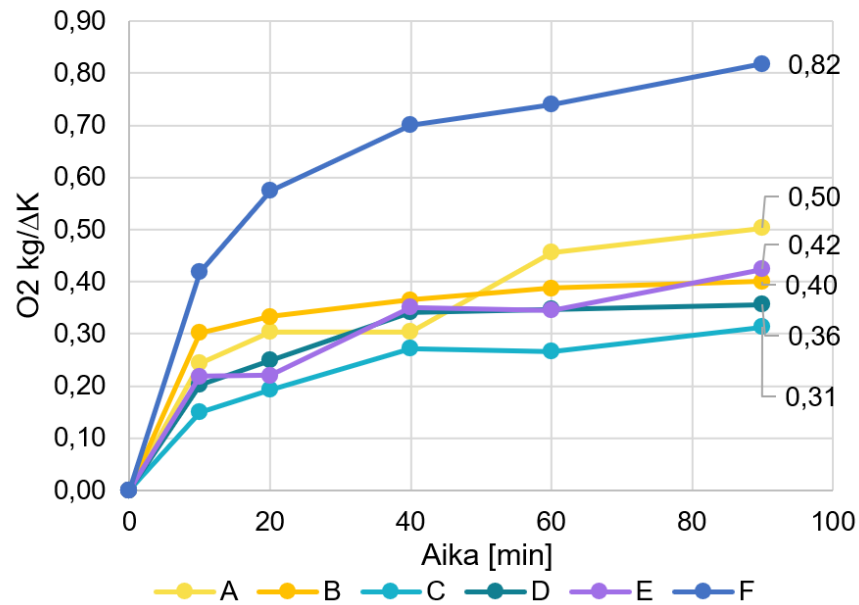


Kuva 32. Koeajojen E (2,5 bar ja NaOH 10 kg/BDt) ja F (8 bar ja NaOH 77,9 kg/BDt) hapenkulutukset O₂ g/kg ajan funktiona

Kirjallisuudessa hapenkulutusta kuvataan yleensä yksikössä O₂ kg/ΔK eli hapenkulutus kilogrammoina kappareduktioyksikön muutosta kohden. Mitattu tulosdata muutettiin kyseiseen yksikköön yhtälöllä 14. Tarkemmat tulokset ovat esitetty liitteessä 1.

$$O_{2\Delta K} = \frac{1,34 \text{ kg}}{5,5 \Delta K} = 0,24 \text{ kg}/\Delta K \quad (14)$$

Tutkittaessa hapenkulutusta kilogrammoina kappareduktioyksikön muutosta kohden voidaan nähdä tulosdatan osuvan enemmän päällekkäin. Lukuun ottamatta koeajo A:ta ja F:ää, hapenkulutus ei kasva jyrkästi ensimmäisen 10 minuutin jälkeen vaan etenee lähes kohtisuorassa ajan funktiona. Koeajossa E 40–60 minuutin kohdalla kulutus vähenee 0,01 kg/ΔK. (Kuva 33.)

O₂ kulutus kg/ΔK ajan funktiona

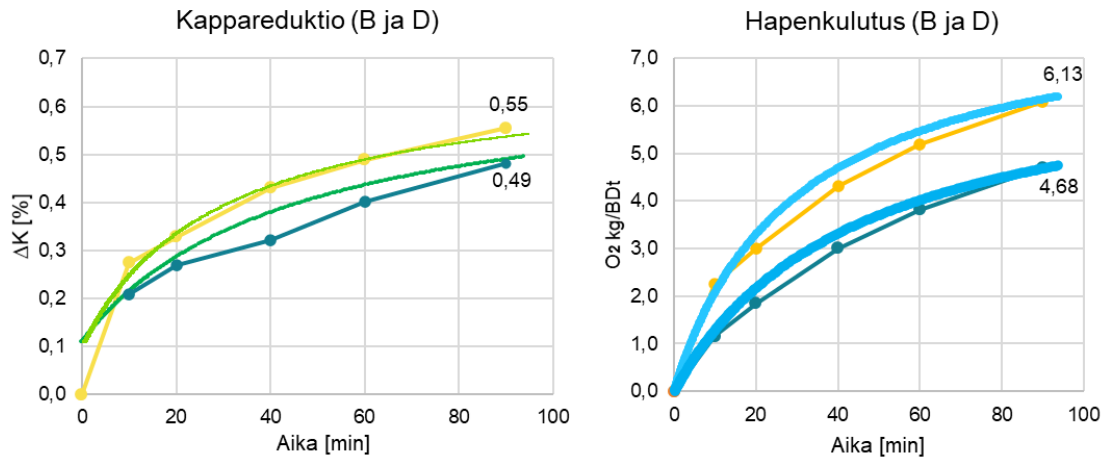
Kuva 33. Koeajojen hapenkulutukset (kg) kappareduktioyksikön muutosta kohden ajan funktiona

Kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin verrattuna koeajojen hapenkulutus on vähemmän mitä muissa tutkimuksissa koeolosuhteista riippumatta (taulukko 11). Näin ollen Quantum Mark IV:llä tehdyllä happidelignifioinnilla on parempi tehokkuus. Tämä voi johtua esimerkiksi siitä, että yleensä tehtaalla käytetty happikaasu ei ole täysin puhdasta, vaan esimerkiksi 95–90 prosenttisesti puhdasta. Vaikuttavia tekijöitä voi olla myös pesuhäviön vaikutus, reaktorin tilavuus, delignifioitavan massan määrä sekä koeolosuhteet. Lisäksi jäännöskaasun määrän huomioiminen vaikuttaa koetuloksiin.

Taulukko 11. Tutkimuksien ja kirjallisuuden esittämiä hapenkulutuksen arvoja (mukailien Mullen 2016)

Lähde	Kulutus	Yksikkö	Muita huomioita
Mullen 2016	0,70	kg O ₂ / ΔK	oletus, ei jäännöskaasua ja arvioinut kirjallisuuden perusteella
Berry ym. 2002	0,87	kg O ₂ / ΔK	lämpötila 75 °C
	0,55	kg O ₂ / ΔK	lämpötila 110 °C
Iijima ym. 1997	1,40	kg O ₂ / ΔK	lehtipuuselluloosa
Parthasarathy 1990	1,00	kg O ₂ / ΔK	loblollymänty

Vaikka hapenkulutuksen arvot eroavat kirjallisuusarvoista, mallinnus arvioi hapen konsentraation vaikutuksen delignifoinnin nopeuteen oikein. Tämä voidaan havainnollistaa koeajojen B ja D avulla, joissa on samat alkalimäärät (20 kg/BDt) mutta eri paineet (kuva 34).

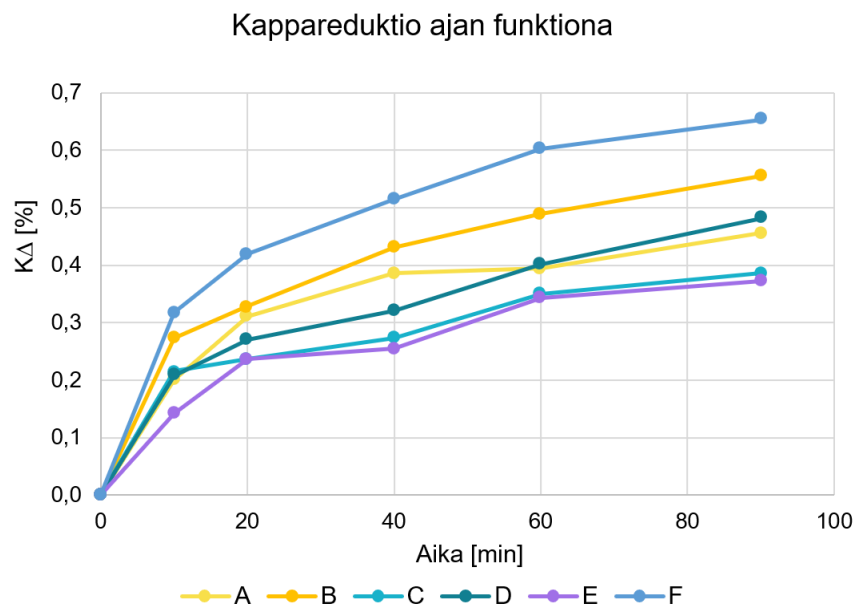


Kuva 34. Koeajojen B ja D kappareduktiot sekä hapenkulutukset ajan funktiona

Koeajojen B ja D mallinnukset ovat rinnakkaisia toisiinsa nähden, kuten myös tulosdata. Mikäli tulokset eroaisivat toisistaan suuresti, mallinnukseen täytyisi tehdä muutoksia siten, että hapen konsentraatio huomioitaisiin eri tavalla. Näin ollen myös korjauskertoimen 2,3 toimii suhteellisen hyvin reaktorissa tehtävillä delignifioinneilla. (Kuva 34.)

10.4 Perusmalli – havumassa

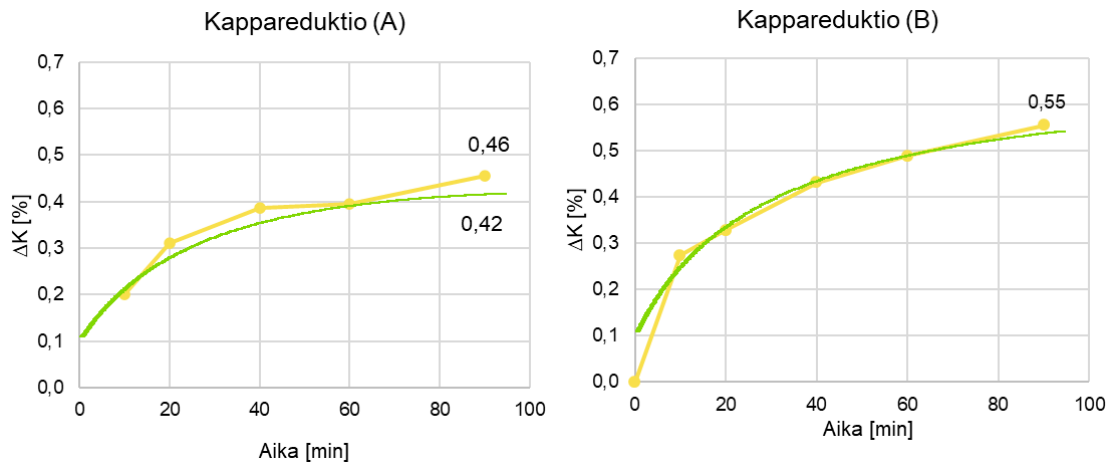
Tulosdata yhteensovitettiin mallinnuksen kanssa niin, että jokaisen koeajon kohdalla kappareduktion korjauskertoimiksi asetettiin 2,3. Kuvassa 35 on koeajojen kappareduktiot ajan funktiona ilman mallinnusta.



Kuva 35. Koeajojen kappareduktiot ajan funktiona

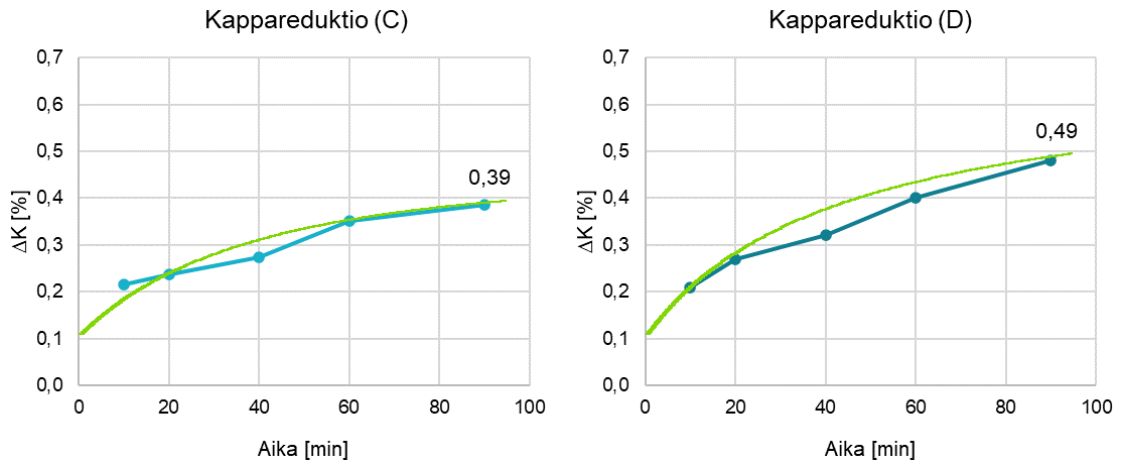
Kaikissa koeajoissa kappareduktio nousee jyrkästi ensimmäisen 10 minuutin aikana. Mitä enemmän aikaa kuluu, sitä loivemmaksi käyrät muuttuvat. Tämä havainnollistaa hyvin happidelignifioinnin reaktioiden ollessa alkuvaiheissa kii-vaita. Lisäksi kuvasta on hyvin huomattavissa paineen ja alkaliannoksen vaiku-tus, mitä korkeampi paine ja suurempi alkaliannos, sitä suurempi kappareduk-tio.

Kuvassa 36 on esitetty koeajojen A ja B kappareduktiot ajan funktiona. Koe-ajossa A mallinnus ennustaa hieman alempaa kappareduktiota, mitä koedata näyttää. Sama on todettavissa myös koeajon B kohdalla. Kuitenkin kuvaajat noudattavat mallinnuksen käyrää hyvin.



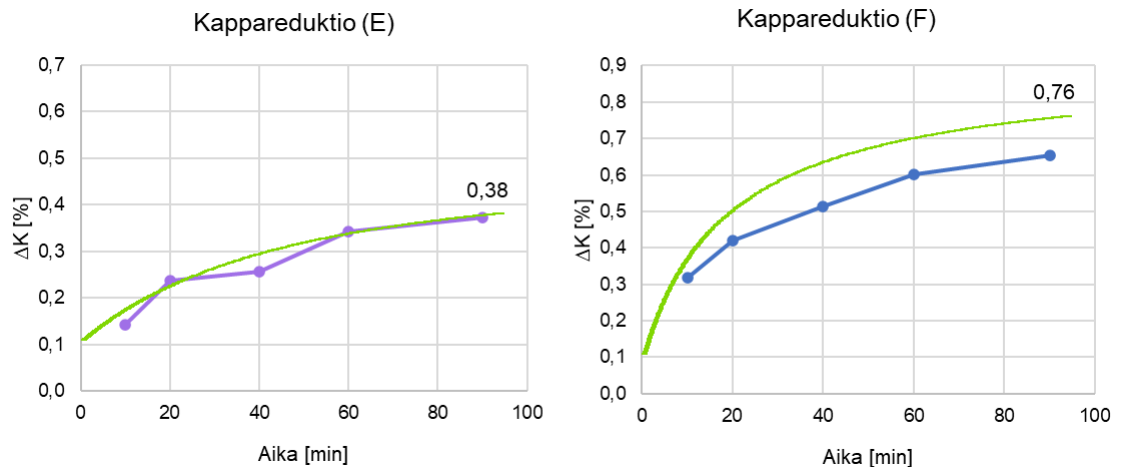
Kuva 36. Koeajojen A (8 bar ja NaOH 10 kg/BDt) ja B (8 bar ja NaOH 20 kg/BDt) kappareduktiot ajan funktiona. Mallinnus on kuvassa vihreällä.

Koeajojen C ja D kohdalla on havaittavissa eroavaisuuksia mallinnukseen nähden erityisesti 40 minuutin kohdalla. Muutoin lopullinen kappareduktio osuu mallinnuksen kanssa samalle käyrälle. (Kuva 37.)



Kuva 37. Koeajojen C (4 bar ja NaOH 10 kg/BDt) ja D (4 bar ja NaOH 20 kg/BDt) kappareduktiot ajan funktiona. Mallinnus on kuvassa vihreällä.

Koeajon E kappareduktio näyttää eroavaisuutta myös 40 minuutin kohdalla samalla tavalla kuin koeajoissa C ja D. Muuten koeajo noudattaa hyvin mallinnusta, ja lopullinen kappareduktio osuu mallinnuksen kanssa samalle käyrälle (kuva 38).

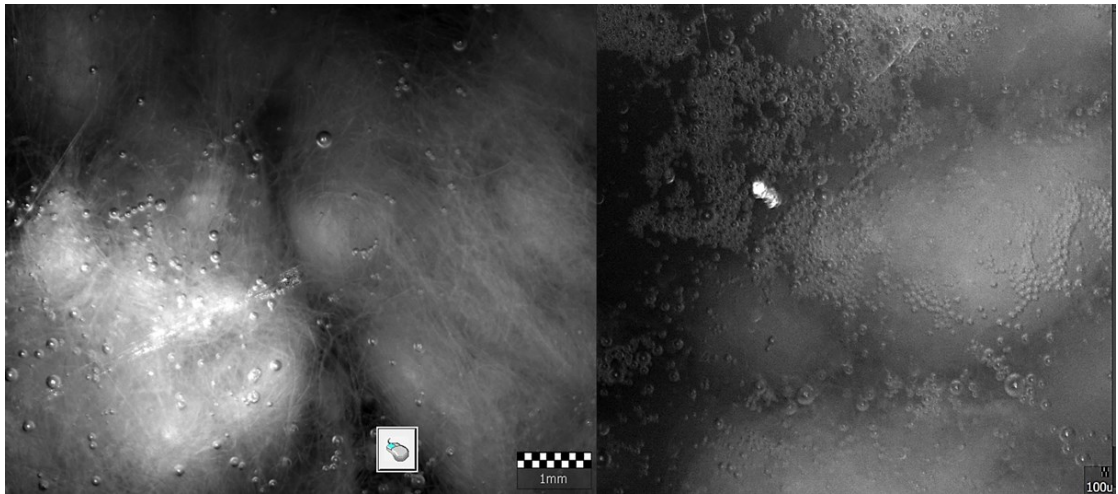


Kuva 38. Koeajojen E (2,5 bar ja NaOH 10 kg/BDt) ja F (8 bar ja NaOH 77,9 kg/BDt) kappareduktiot ajan funktiona. Mallinnus on kuvassa vihreällä.

Koeajossa F mallinnus ennustaa tulosdataa korkeampaa kappareduktiota. Kuitenkin käyrien muodot ovat hyvin samanlaiset. Toisaalta on hyvä huomioida, että koeajon F alkaliannos oli moninkertaisesti suurempi (77,9 kg/BDt) verrattuna muihin koeajoihin (10–20 kg/BDt). Tulos indikoi, että malli arvioi alkalikonentraation vaikutuksen liian suureksi eli mallissa käytettävää potenssiarvoa 0,7 olisi tarpeen pienentää.

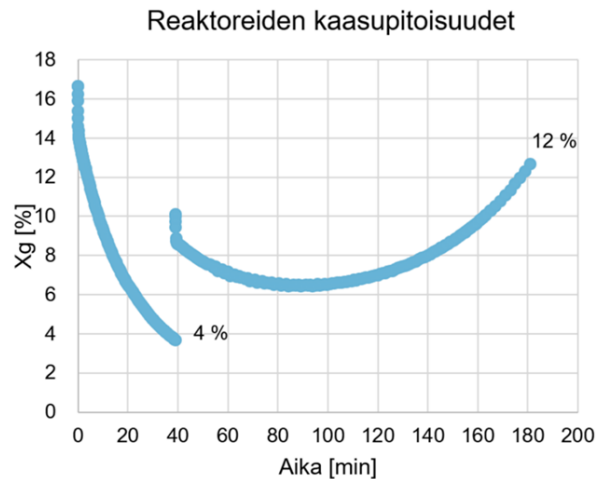
10.5 Tehdasdata

Kuvassa 39 on vasemmalla ensimmäisen reaktorin ja oikealla toisen reaktorin yläosan kaasupitoisuus kuplakuvauskameralla kuvattuna. Tehtaalla hapenkulutuksen b_1 -arvot olivat ensimmäiselle reaktorille 0,5 ja toiselle reaktorille 0,3. Kuvasta voidaan nähdä, että 2. reaktorissa on selvästi enemmän kaasua. Kuvien perusteella ensimmäisen reaktorin loppuvaiheen kaasupitoisuuden oletettiin olevan noin 4 % ja toisen reaktorin 12 %. Jäännöskaasun määrä on arvioitu enemmänkin yläkanttiin, joten saadut hapen kulutusarvot ovat todennäköisesti todellisia hieman pienempiä.



Kuva 39. Ensimmäisen (vasen) ja toisen (oikea) reaktorin yläosan kaasupitoisuus kuplakuvauskameralla mitattuna havupuumassan happidelignifioinnissa (Käyhkö 2022).

Tehdasdatan mallinnuksen korjauskertoimet olivat 2 ja 1,4. Quantum Mark IV -laboratoriomikserillä mallinnus saatiin vastaamaan parhaiten koetuloksia arvolla 2,3. Näin ollen delignifiointi tapahtui laboratoriomikserissä hieman nopeammin kuin tehtaalla. Ero ei kuitenkaan ole kovinkaan merkittävä, sillä valtaosa kappareduktiosta muodostuu ensimmäisen kertoimen vaikutuksen aikana. (Kuva 40).



Kuva 40. Mallinnuksen ennustamat reaktoreiden kaasupitoisuudet. Ensimmäisen reaktorin delignifioinnin loppuvaiheessa kaasupitoisuus on noin 4 % ja toisen reaktorin loppuvaiheessa noin 12 %.

Mallinnuksen avulla pystytään parametreja muuttamalla arvioimaan ero tekijöiden vaikutusta prosessissa, esimerkiksi muuttamalla parametreja niin, että jäännöskaasua ei ole enää ollenkaan mallinnus osoittaa kappareduktion pysyvän muuttumattomana. Näin ollen tehtaalla voitaisi vähentää happikaasun määrää ja optimoimaan myös muita reaktio-olosuhteita.

11 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työ tavoitteena oli parantaa happidelignifioinnin mallinnusta erityisesti hapen reaktioihin liittyvien tekijöiden osalta sekä kehittää tähän tarvittuja kokeellisia tutkimusmenetelmiä. Menetelmien kehittämiseksi kappa-analysaattori kalibroitiin uudelleen, sen toimintaa testattiin erilaisilla kappanäytteillä ja samalla sille laadittiin selkeät käyttöohjeet. Saatujen tulosten perusteella analysaattorin toimintaa voidaan parantaa esimerkiksi lähettämällä se kalibroitavaksi maahan-tuojalle tai vaihtamalla vanhat pienemmät byretit uusiin isompiin byretteihin.

Quantum Mark IV -reaktorille tehtiin peruskorjaus sekä sillä suunniteltiin ja testattiin vaihtoehtoisia menetelmiä hapenkulutuksen määrittämiseksi. Parhaiten hapenkulutuksen määrittämiseen laboratorion olosuhteissa soveltui kaasuvirtausmittari. Tähän perustuen reaktorille laadittiin uudet käyttöohjeet happidelignifiointia ja tutkimustyön vakioimista varten.

Näytteiden käsittelykokeiden tulokset osoittivat korkeammalla lämpötilalla olevan laskeva vaikutus kappalukuun, jopa massaa pestäessä. Kyseisellä massalla delignifioitumista tapahtui ilman alkalilisäystä ainoastaan hapen vaikutuksesta. Näin ollen massassa olisi jäljellä merkittävä määrä jäännösalkalia. Alkalilisäyksellä kappaluku putosi silti noin 3 kappayksikköä, joten delignifioitumista tapahtui myös ilman happea. Tulosten perusteella laboratorioissa mitattu kappaluku on noin 2 kappayksikköä pienempi verrattuna tehtaalla vastaavalla tavalla mitattuun kappalukuun. Tämä voi viitata näytteenoton jälkeen massassa tapahtuvaan ligniinin liukenemiseen, joka voi johtua ligniinin hitaasta diffundoitumisesta kuiduista. Massa on myös voinut ollut kosketuksissa hapen kanssa niin, että happidelignifiointia vastaavia ligniinin hapettumisreaktioita on tapahtunut. Yksi todennäköinen vaihtoehto hapen lähteeksi kyseisessä reaktiossa on happidelignifiointivaiheen jälkeiseltä pesurilta tuleva laimennusvesi, joka todennäköisesti on kylläinen liuenneen hapen osalta.

Mallinnuksen kanssa tehdyt tulokset osoittivat, että mallinnus toimi hyvin Quantum Mark IV -reaktorilla tehtävissä happidelignifioinneissa. Malli ennusti hyvin happikonsentraation vaikutuksen delignifioinnin nopeuteen. Sen sijaan hapenkulutus jäi kuitenkin selkeästi pienemmäksi, mitä kirjallisuuslähteiden sekä erityisesti tehtaalta saadun datan perusteella odotettiin. Hapenkulutus oli noin puolet vähemmän laboratorioissa tehtävissä koeajoissa verrattuna tehdastuloksiin.

Tehtaalla happea kului ensimmäisessä delignifiointivaiheessa enemmän kuin toisessa vaiheessa. Laboratorioissa puolestaan tilanne oli päinvastainen. Tehtaan ja laboratorion välinen ero muodostuu happidelignifioinnin alkuvaiheessa. Kyseisen eron muodostumiseen on monia potentiaalisia syitä, joista kuitenkin yksittäin mikään ei näyttäisi pystyvän selittämään tätä havaittua eroa.

Syyt voivat johtua esimerkiksi koeolosuhteista ja näytteenotosta. Erityisesti, kun massassa olevan jäännösalkalin määrä on suuri, massalla on mahdollisuus reagoida hapen kanssa eri käsittelyvaiheissa näytteenoton jälkeen. Laboratorioissa tehtävissä koeajoissa massaa sekoitettiin noin 10 sekunnin ajan sekä kokeen alussa että ennen näytteenottoa. Kyseisenä aikana hapenkulutusta ei pystytä mittaamaan ja erityisesti alun sekoituksessa happea saattaa kulua jonkin verran. Myös tehtaalla virtausmittauksen avulla mitatussa hapenkulutuksessa voi

olla virhettä, mutta toisaalta virtausmittauksen on arvioitu olevan oikealla tasolla sääntöventtiilin avauskulman perusteella. Tehtaalla ja laboratoriossa tehdyn delignifioinnin selkeä ero on käytetty alkalilähde. Tehtaalla käytetty hapetettu valkolipeä ei ole koskaan täysin hapettunut. Mallinnuksen hapetusasteeksi oletetaan 75 prosenttia ja lopun 25 prosentin hapettaminen kuluttaa happea yhtä paljon kuin delignifioinnin reaktiot. Tässä tapauksessa kyseinen tekijä on siis merkittävä virhelähde. Lisäksi tehtaalla käytettävä happi ei ole täysin puhdasta vaan oletettavasti 95 prosenttista. Kuitenkin tämä aiheuttaisi vain viiden prosentin virheen tulokseen.

12 JATKOTOIMENPITEET

Hapenkulutuksen määrittäminen tulisi kehittää ja vastaavuus käytäntöön vahvistaa rajaamalla pois eri virhetekijöitä. Tämän jälkeen eri tekijöiden vaikutusta hapenkulutukseen voisi eritellä tarkemmin esimerkiksi pesuhäviön, hapetetun valkolipeän ja massan laadun suhteen. Suuremmalla määrällä dataa voitaisiin kehittää erilaisia mallinnuksia valmiiksi räätälöitynä entistä spesifisempiin tarkoituksiin myös happidelignifiointivaihetta suunniteltaessa. Nyt kehitetty ja huollettu tutkimusympäristö tarjoaa tähän hyvän mahdollisuuden.

Kuten standardejakin, myös käyttöohjeita olisi hyvä tarkastaa ja päivittää säännöllisesti laitteiston huoltamisen ja uudistamisen ohella. Hyvä esimerkki tästä olisi Quantum Mark IV -laboratoriomikserin käyttöohjeeseen lisättävä kuplakuvauskameran asennus- ja käyttöohjeet.

LÄHTEET

Alén, R. 2000. Structure and chemical composition of wood. Teoksessa Stenius, P. Papermaking science and technology: book 3, Forest products chemistry. Helsinki: Fapet, 12–57.

Alicat Scientific. 2020. Technical Data for MC-Series Mass Flow Controllers. PDF-tiedosto. Saatavissa: <https://documents.alicat.com/specifications/DOC-SPECS-MC-LOW.pdf> [viitattu 26.2.2022].

Bangov, I. 2016. Quora.com, What is the electron configuration of O2? Kvalifinen vastaus foorumilla. Saatavissa: <https://www.quora.com/What-is-the-electron-configuration-of-O2> [viitattu 1.5.2022].

Bryant, P. & Edwards, L. 1994. Manganese removal in closed kraft mill bleach plants. Tappi Journal 77(2): 137–148.

Chirat, C., Hostachy, J-C., Paloniemi, J., Pelin, K., Pohjanvesi, S., Nordén, S., Vesala, R. & Wenneström, M. 2011. Bleaching. Teoksessa Suomen paperinsinöörien yhdistys ja Fardim, P. (toim.) Papermaking science and technology: Book 6, Chemical pulping. Part 1, Fibre chemistry and technology. 2. uudistettu painos. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association: Paperi ja puu.

Dahl, O. 2021. Happivaiheen kemia. PDF-dokumentti. Biotuotteiden ja biotekniikan laitos, puhtaat teknologiat tutkimusryhmä. Aalto-yliopisto.

Dahl, O. 2022. Professori, prosessiteollisuuden ympäristötekniikka. Suullinen tiedoksianto 22.3.2022. Biotuotteiden ja biotuotetekniikan laitos, Aalto-yliopisto.

Eklund, D. & Lindström, T. 1991. Paper Chemistry: An introduction. Helsinki: Sarlin.

ElectricalWorkBook. 2021. What is Solenoid Valve? Working, Construction & Applications. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://electricalworkbook.com/solenoid-valve/> [viitattu 5.5.2022].

Esteves, C.S.V.G., Brännvall, E., Östlund, S. & Sevastyanova, O. 2020. Evaluating the Potential to Modify Pulp and Paper Properties through Oxygen Delignification. ACS Omega, 5, pp. 13703–13711. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00869> [viitattu 13.3.2022].

ForestBioFacts. 2020. Oxygen delignification. Päivitetty 14.11.2020. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://forestbiofacts.com/process-control-and-automation/fibre-process-automation/bleach-plant-control/oxygen-delignification/> [viitattu 29.4.2022].

ForestBioFacts. 2021a. Oxygen-alkali delignification. Päivitetty 19.05.2021. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://forestbiofacts.com/pulping-and-biorefining/oxygen-alkali-delignification/> [viitattu 4.5.2022].

ForestBioFacts. 2021b. Bleaching with oxygen chemicals – oxygen bleaching (O). Päivitetty 16.11.2021. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://forestbiofacts.com/recycled-fibre/additives/bleaching-of-deinked-pulp/lignin-degrading-bleaching/bleaching-with-oxygen-chemicals/> [viitattu 4.5.2022].

Gomes, V., Jameel, H., Chang, H-M. & Narron, R. 2018. Effects of lignin chemistry on oxygen delignification performance. *Tappi Journal*, 17, pp. 373–381. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.32964/TJ17.07.373> [viitattu 9.5.2022].

Hietaharju, P. 2013. Veden hapetuslaitteen prototyypin toimintaperiaatteen todentaminen ja hapetustehon määrittäminen. Oulun yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Diplomityö. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:oulu-201504021205> [viitattu 10.5.2022].

Huang, H., Hu, Y., Zhang, H., Cao, S. & Ma, X. 2021. Limitations on the Protective Action of MgSO₄ for Cellulose during Kraft Pulp Oxygen Delignification. *BioResources* 16(1), 1438–1452.

Hägglom, I. & Ranta, V. 1966. Sulfiitti- ja sulfaattiselluloosan valmistus. Helsinki, WSOY.

Ilvessalo-Pfäffli, M.-S. 1995. Fiber Atlas Identification of Papermaking Fibers. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Industria Center. 2022. Suullinen tiedoksianto puhelimitse 18.2.2022.

ISO 302:2015(E). 2015. Pulps – Determination of Kappa number. Third edition. Last reviewed and confirmed in 2021.

ISO 6588-1:2021. Paper, board and pulps — Determination of pH of aqueous extracts — Part 1: Cold extraction.

Jyväskylän yliopisto 2022. Atomin rakenne. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://tim.jyu.fi/view/tau/toisen-asteen-materiaalit/kemia/ke1/atomin-rakenne#FABs4MNGxieU> [viitattu 1.5.2022].

Kuitunen, S., Kalliola, A., Tarvo, V., Tamminen, T., Rovio, S., Liitiä, T., Ohraho, T., Lehtimaa, T., Vuorinen, T., & Alopaeus, V. 2011. Lignin oxidation mechanisms under oxygen delignification conditions: Part 3. Reaction pathways and modeling. *Holzforschung*, 65(4), 587–599. Saatavissa: <https://doi.org/10.1515/HF.2011.100> [viitattu 4.4.2022].

Käyhkö, J., Pappinen, P. & Peltonen, K. 2021. Kappareduktion mallinnus happidelignifioinnissa. Teoksessa Soinen, H., Haatanen, N. & Pulkkinen, L. (toim.) *Metsä, ympäristö ja energia: Soveltavaa tutkimusta ja tuotekehitystä: vuosijulkaisu 2021*. Mikkeli: Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, 249–259. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-408-9> [viitattu 6.3.2022].

Käyhkö, J. 2022. Reaktoreiden kaasupitoisuudet kuplakuvauskameralla mitattuna. Kaakkois-Suomen Ammattikorkeakoulu Oy, Kuitulaboratorio. Power-Point-tiedosto. Lähetetty sähköpostilla 13.5.2022.

Lenntech. 2022. Oxygen. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/o.htm> [viitattu 9.4.2022].

LibreTexts. 2021. Chemistry, Hund's Rules. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://chem.libretexts.org/@go/page/659?pdf> [viitattu 1.5.2022].

Linde plc. 2022. ORODOX hajuhappi. WWW-dokumentti. Saatavissa: https://www.linde-gas.fi/fi/products_ren/cutting_welding_gases/odorox_odorized_oxygen/index.html [viitattu 23.2.2022].

Metsä Fibre Oy. 2014. Äänekosken biotuotetehtaan ympäristövaikutusten arviointiselostus. Saatavissa: https://www.ymparisto.fi/fi-fi/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Ymparistovaikutusten_arviointi/YVAhankkeet/Metsa_Fibren_Aanekosken_biotuotetehdashaanke [viitattu 4.5.2022].

Mettler Toledo. 2019. Specific test report. Kaakkois-Suomen Ammattikorkeakoulu Oy, Kuitulaboratorio. Tulostettu raportti.

Mettler Toledo. 2022. Yrityksen yhteyshenkilö Kaakkois-Suomen Ammattikorkeakoulu Oy:lle. Suullinen tiedonanto puhelimitse 10.2.2022.

Mullen, T. 2016. Using white liquor as the alkali source in oxygen delignification. 2016. *TAPPI JOURNAL* 15(9), 609–618.

Mutikainen, H. 2011. Happidispersion karakterisointi laboratoriosekoittimessa. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Teknillinen tiedekunta. LUT Kemia. Diplomityö. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201103091313> [viitattu 16.4.2022].

Oy Linde Gas Ab. 2022. Teolliset happikaasut. Sähköpostikeskustelu [21.2.2022].

Pirinen, L., Vellonen, T., Mikola, M. & Romakkaniemi, I. 2021. Koivuhakkeen kuumavesiuutto pakkokiertoiteittimellä. Teoksessa Soinin, H., Haatanen, N. & Pulkkinen, L. (toim.) Metsä, ympäristö ja energia: Soveltavaa tutkimusta ja tuotekehitystä: vuosijulkaisu 2021. Mikkeli: Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, 298–304. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-408-9> [viitattu 6.3.2022].

KRS-Technologies Oy. 1991. Mark IV mikserin/reaktorin käsikirja. Uudistettu 10/90. Helsinki: KRS-Technologies Oy. Eng. Quantum Technologies Inc. Mark IV Mixer/Reactor manual.

Quantum Technologies Inc. 2020. Integral Mixing; High Temperature, High Pressure Bowl. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.quantum-techn.com/integral-mixing.html> [viitattu 18.2.2022].

QuantumTechn. 2011. Mark V Laboratory Pulp Mixer and Ozone Caddy Mixing Pulp. YouTube-video. Saatavissa: <https://www.youtube.com/watch?v=4XqPLWabmWQ> [viitattu 18.2.2022].

Rasi, M. 2022a. TKI-asiantuntija. Suullinen tiedonanto 23.2.2022. Kaakkois-Suomen Ammattikorkeakoulu Oy, Kuitulaboratorio.

Rasi, M. 2022b. Otsonilaitteen koeajo, Markin tilavuus. Kaakkois-Suomen Ammattikorkeakoulu Oy, Kuitulaboratorio. Excel-tiedosto. Päivitetty 16.3.2022. Microsoft Teams kansio.

Rauvanto, I. 2003. The effect of oxygen delignification on fiber properties in kraft pulp production - a review. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:951-764-814-6> [viitattu 3.5.2022].

Saldivia, M. 2003. Two-Stage O2 Delignification System, Cuts Mill's Chemical use, Boosts Pulp Quality. *PaperAge* 118, 18–24.

Sankari, M., Ala-Kaila, K., Sillanpää, M., Dahl, O. & Perämäki, P. 2004. Effects of some specific organic wash loss compounds on the oxygen delignification response of softwood kraft pulp. *APPITA Journal*, vol. 57, no. 3, pp. 228–233.

SFS-EN ISO 638-2:2022. 2022. Paper, board, pulps and cellulosic nanomaterials. Determination of dry matter content by oven-drying method. Part 2: Suspensions of cellulosic nanomaterials.

Singh, A.K. (2016) Physicochemical, Electronic, and Mechanical Properties of Nanoparticles. *Engineered Nanoparticles* 77–123. doi:10.1016/B978-0-12-801406-6.00003-0.

Sixta, H., Süss, H-U., Potthast, A., Schwanninger, M. & W. Krottscheck, A. 2006. Handbook of Pulp. Weinheim: Wiley-VCH.

Sosa-Torres, M., Saucedo-Vazquez, J.P. and Kroneck, P. 2015. The Magic of Dioxide. *Metal ions in life sciences*, 15, 1–12. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-12415-5_1 [viitattu 24.4.2022].

Sjöström, E. 1978. Puukemia: teoreettiset perusteet ja sovellutukset. Espoo: Otakustantamo.

The Engineering Mindset. 2021. How Solenoid Valves Work - Basics actuator control valve working principle. YouTube-video. Saatavissa: https://www.youtube.com/watch?v=-MLGr1_Fw0c [viitattu 26.2.2022].

Turkki, P. 2018. Selluloosa ja selluloosajohdannaiset elintarvikkeissa. Xamk tutkii 7. Kaakkois-Suomen Ammattikorkeakoulu, Mikkeli. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-344-115-6> [viitattu 1.3.2022].

Unipak. 2022. MULTITAPE-kierrettiivisteteippi. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://unipak.dk/fi/catalogue/kierre/kierreteippi/multitape> [viitattu 23.2.2022].

van Heiningen, A.R.P. 2021. Professori, Chemical and Biomedical Engineering. Microsoft Teams -kokous 14.12.2021. The University of Maine.

van Heiningen, A.R.P., Ji, Y. & Jafari, V. 2018. Recent Progress on Oxygen Delignification of Softwood Kraft Pulp. *Cellulose Science and Technology* (eds T. Rosenau, A. Potthast and J. Hell). PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/9781119217619.ch4> [viitattu 18.2.2022].

van Heiningen, A.R.P., Krothapalli, D., Genco, J. & Justason, A. 2003. A chemical reactor analysis of industrial oxygen delignification. *Pulp and Paper Canada* 104, 96–101.

Vuorinen, T. 2007. Selluloosan rakenne ja ominaisuudet. Puu-19.210 Puun rakenne ja kemia. PDF-tiedosto. Saatavissa: <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L7.pdf> [viitattu 1.3.2022].

Wilke, C., Andersson, N. & Germgård, U. 2017. Impact of dissolved matter in the oxygen delignification stage. *Tappi Journal*, 16, pp. 275–284. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.32964/TJ16.5.275> [viitattu 20.2.2022].

Woikoski Oy. 2022a. Hajuhappi, (CH₃) 25. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.woikoski.fi/hitsaus/hitsauskaasut/hajuhappi> [viitattu 21.2.2022].

Woikoski Oy. 2022b. Happi O₂. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.woikoski.fi/teollisuus-ja-elintarviketeollisuus/kaasut/teolliset-kaasut/happi.html> [viitattu 21.2.2022].

Yun, J. 2007. Kinetics and Mechanism of Oxygen Delignification. University of Maine. Chemical Engineering. Väitöskirja. Saatavissa: <https://digitalcommons.library.umaine.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1226&context=etd> [viitattu 7.4.2022].

VALKAISUPÄIVÄKIRJA

Lähtömassa

ÄK SW 18.11.21.

Kuiva-aine %

13,1 %

pH

10,37

Kappaluku

27,4

	A	B	C	D	E	F
Massa-annos punnitti (g)	3600	3600	3600	3600	3600	3600
Massa-annos, abs. (g)	468	468	468	468	468	468
Kuiva-aine %	13,0 %	13,0 %	13,0 %	13,0 %	13,0 %	13,0 %
Paine, (bar)	8	8	4	4	2	8
Lämpötila (°C)	90	90	90	90	90	90
Aika (min)	90	90	90	90	90	90
Kemikaalit						
NaOH per tonni	10	20	10	20	10	77,9
NaOH (g)	4,68	9,36	4,68	9,36	4,68	36,46
MgSO ₄ (0.25 %) (g)	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	9.13**

* Kemikaalit liuotettu 75 g vettä, ** MgSO₄ 1.95 %

O ₂ kulutus g/min	Aika (min)	A	B	C	D	E	F
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,63	1,06	0,41	0,54	0,40	1,70
	20	1,21	1,40	0,59	0,86	0,67	3,09
	40	1,51	2,02	0,96	1,41	1,15	4,62
	60	2,30	2,43	1,19	1,79	1,52	5,71
	90	2,94	2,85	1,55	2,20	2,02	6,85
pH	Aika (min)	A	B	C	D	E	F
	10	10,97	12,16	10,78	12,19	10,92	12,40
	20	10,81	12,01	10,71	11,66	10,83	13,08
	40	10,58	11,71	10,56	12,10	10,72	13,05
	60	10,37	10,65	10,50	10,82	10,56	12,99
	90	10,18	10,83	10,32	11,10	10,35	12,84
Kappaluku	Aika (min)	A	B	C	D	E	F
	0	27,4	27,4	27,4	27,4	27,4	27,4
	10	21,9	19,9	21,5	21,7	23,5	18,7
	20	18,9	18,4	20,9	20,0	20,9	15,9
	40	16,8	15,6	19,9	18,6	20,4	13,3
	60	16,6	14,0	17,8	16,4	18,0	10,9
	90	14,9	12,2	16,8	14,2	17,2	9,5
Kappa-aleenema	Aika (min)	A	B	C	D	E	F
	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	10	5,5	7,5	5,9	5,7	3,9	8,7
	20	8,5	9,0	6,5	7,4	6,5	11,5
	40	10,6	11,8	7,5	8,8	7,0	14,1
	60	10,8	13,4	9,6	11,0	9,4	16,5
	90	12,5	15,2	10,6	13,2	10,2	17,9

Kappa-reduktio [%]	Aika (min)	A	B	C	D	E	F
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,20	0,27	0,22	0,21	0,14	0,32
	20	0,31	0,33	0,24	0,27	0,24	0,42
	40	0,39	0,43	0,27	0,32	0,26	0,51
	60	0,39	0,49	0,35	0,40	0,34	0,60
	90	0,46	0,55	0,39	0,48	0,37	0,65
O₂ kg/BDt	Aika (min)	A	B	C	D	E	F
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	1,34	2,26	0,88	1,15	0,85	3,64
	20	2,58	3,00	1,25	1,84	1,43	6,60
	40	3,22	4,31	2,04	3,01	2,45	9,87
	60	4,92	5,19	2,55	3,82	3,24	12,21
	90	6,29	6,08	3,32	4,70	4,32	14,64
O₂ kg/ΔK	Aika (min)	A	B	C	D	E	F
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	10	0,24	0,30	0,15	0,20	0,22	0,42
	20	0,30	0,33	0,19	0,25	0,22	0,57
	40	0,30	0,36	0,27	0,34	0,35	0,70
	60	0,46	0,39	0,27	0,35	0,34	0,74
	90	0,50	0,40	0,31	0,36	0,42	0,82

HAPENKULUTUS JA pH**Hapenkulutus**

min	A	A'	A''	B	B'	B''
10	42,00	0,63	0,63	71,00	1,06	1,06
20	39,00	0,58	1,21	23,00	0,34	1,40
40	20,00	0,30	1,51	41,00	0,61	2,02
60	53,24	0,79	2,30	27,70	0,41	2,43
90	43,00	0,64	2,94	28,00	0,42	2,85

min	C	C'	C''	D	D'	D''
10	27,60	0,41	0,41	36,00	0,54	0,54
20	11,70	0,17	0,59	21,80	0,33	0,86
40	24,69	0,37	0,96	36,50	0,54	1,41
60	16,00	0,24	1,19	25,50	0,38	1,79
90	24,00	0,36	1,55	27,70	0,41	2,20

min	E	E'	E''	F	F'	F''
10	26,70	0,40	0,40	114,00	1,70	1,70
20	18,20	0,27	0,67	93,00	1,39	3,09
40	32,00	0,48	1,15	102,40	1,53	4,62
60	24,67	0,37	1,52	73,50	1,10	5,71
90	34,00	0,51	2,02	76,00	1,13	6,85

- X Mittarin lukema
 X' Lukema jaettu 67
 X'' Yhteensä [g]

pH tulokset

min	A ₁	A ₂	ka	B ₁	B ₂	ka
10	10,97	10,97	10,97	12,16	12,16	12,16
20	10,81	10,81	10,81	12,00	12,02	12,01
40	10,58	10,57	10,58	11,71	11,71	11,71
60	10,37	10,37	10,37	10,65	10,65	10,65
90	10,18	10,18	10,18	10,83	10,82	10,83

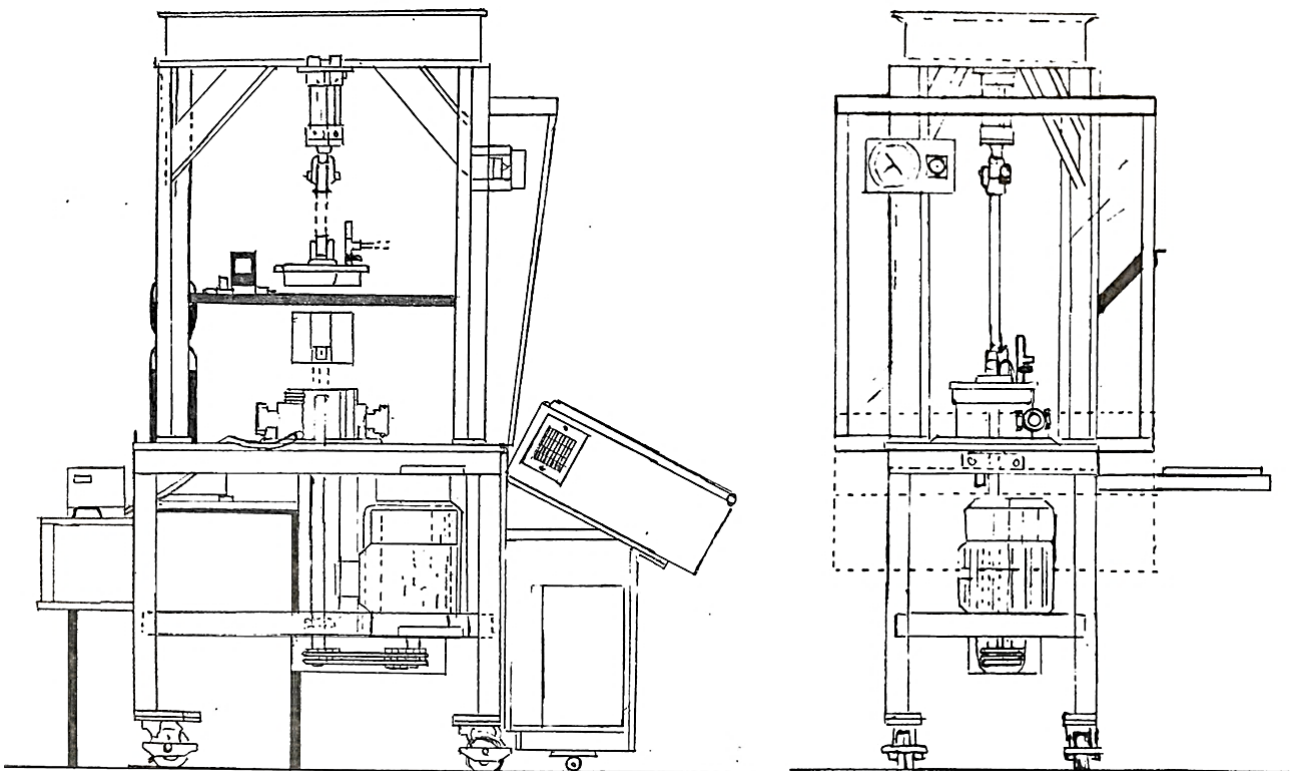
min	C ₁	C ₂	ka	D ₁	D ₂	ka
10	10,78	10,78	10,78	12,19	12,19	12,19
20	10,71	10,71	10,71	11,66	10,66	11,16
40	10,55	10,56	10,56	12,10	12,10	12,10
60	10,49	10,50	10,50	10,82	10,81	10,82
90	10,32	10,32	10,32	11,10	11,10	11,10

min	E ₁	E ₂	ka	F ₁	F ₂	ka
10	10,92	10,91	10,92	12,39	12,40	12,40
20	10,83	10,83	10,83	13,08	13,07	13,08
40	10,72	10,71	10,72	13,04	13,05	13,05
60	10,56	10,55	10,56	12,99	12,99	12,99
90	10,35	10,34	10,35	12,84	12,84	12,84

- X₁ Ensimmäinen pH X₂ Rinnakkainen pH
 Ka Keskiarvo

QUANTUM MARK IV -laboratoriomikseri

Käyttöohje happidelignifointiin 05/2022

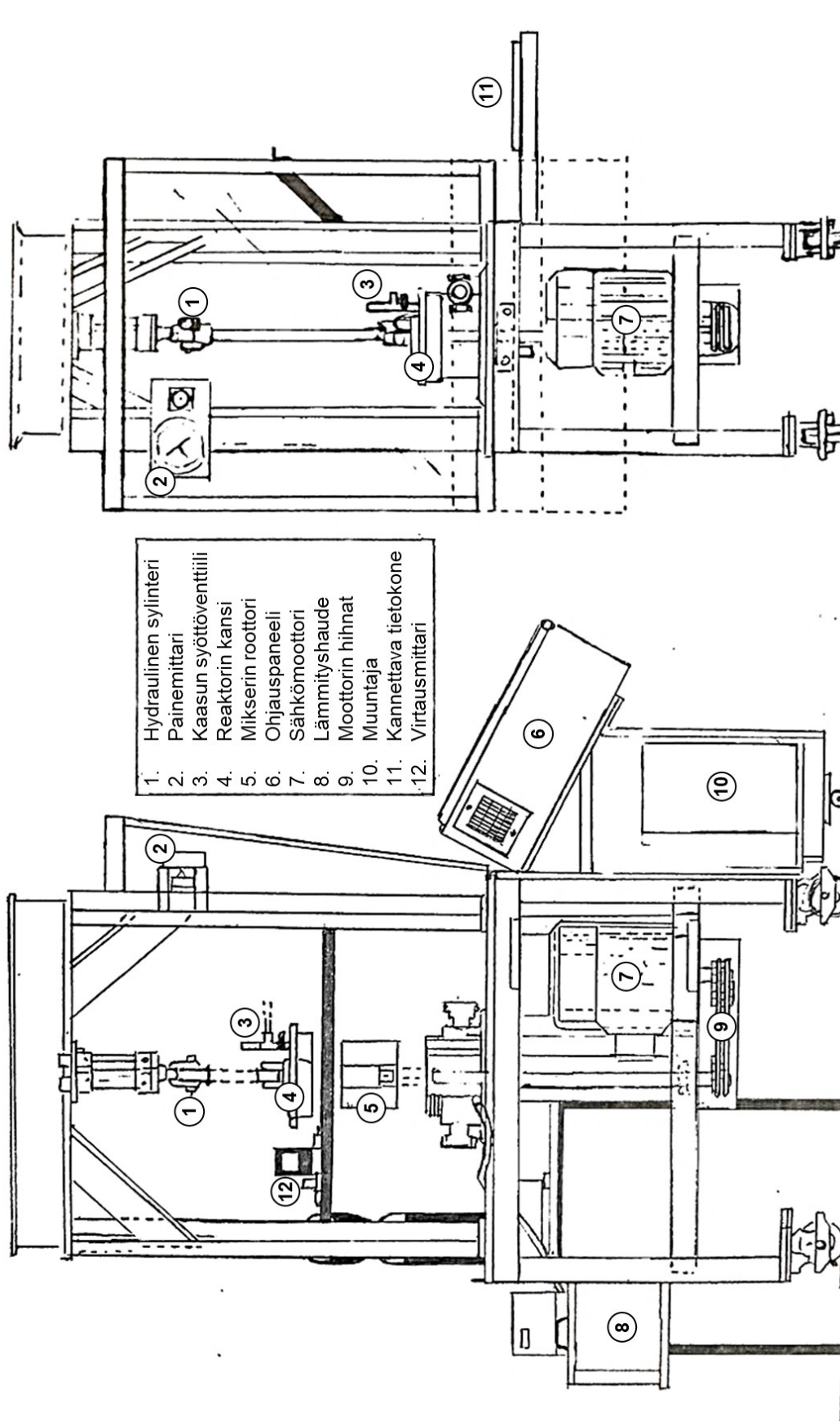


Tämä käyttöohje on QUANTUM MARK IV -laboratoriomikserillä tehtävälle happidelignifoinnille. Käyttöohje sisältää yleiset ohjeet, happidelignifoinnin ohjeistuksen ja yleisimpien vikojen korjaukset. Käyttöohje on luotu Quantum Technologies Inc 1991 ja 2010 sekä Pääkkönen 2008 mukailten, ja spesifisemmät tiedot löytyvätkin kyseisistä tiedostoista.

SISÄLLYS

1	QUANTUM MARK IV
2	KÄYTTÖ.....
2.1	Datankeruu -ohjelmisto.....
2.1.1	Mittausdatan purku
2.2	Paineen testaaminen ja säätö
2.3	Lämmitysjärjestelmä
2.4	Happidelignifointi
2.5	Massanäytteen pesu
2.6	Pikaohje.....
3	SELVIITYMISOPAS.....
3.1	Reaktori ei käynnisty virtanapista
3.2	Reaktori ei pidä painetta / vuotaa
3.3	Reaktorin kansi ei mene alas.....
3.4	Lämpötilansäätö ei toimi
3.5	Datankeruu -ohjelmisto ei toimi

1 QUANTUM MARK IV



2 KÄYTTÖ

2.1 Datankeruuohjelmisto

1. Avaa säätöpaneelin viereinen kannettava tietokone. Käyttäjätunnukset ja salasana löytyvät muistilapulle kirjoitettuna.
2. Avaa työpöydältä MatLab-ohjelma ”Mark_datankeruu_V2.m” (kuva x).

```

1 clear a
2 cloc
3
4 a = arduino("COM3", "Uno");
5 lampotavoite1 = 91.5; % tavoite lampotila jossa pumppu pysahtyy
6 lampotavoite2 = 91.5; % lampotila jolloin pumppu lahtee taas pyorimaan.
7 tiedosto = fopen("C:\Users\Sekoitin\Desktop\Mark\lampotila.txt", "a");
8 while 1 > 0
9     volttti = readVoltage(a, "A1");
10    lampo = volttti * 30;
11    lampo
12    painevolttti = readVoltage(a, "A0");
13    paine = painevolttti * 2;
14    paine
15
16    tehovolttti = readVoltage(a, "A2");
17    teho = tehovolttti * 40 - 50;
18    teho
19    t = datestr(now, "dd.mm.yyyy HH:MM:SS:FFF");
20    pause(1);
21    fprintf(tiedosto, "%s", t);
22    fprintf(tiedosto, "\n");
23    kokorivi = sprintf("%3.2f\t%3.2f\t%3.2f", lampo, paine, teho);
24    fprintf(tiedosto, "%s", kokorivi);
25

```


3. Tarkista, että rivien 5–6 lämpötilatavoitteet ovat halutuissa arvoissa. Kuvan arvoilla lämpötila säätö pysyy noin 90 celsiusasteessa.

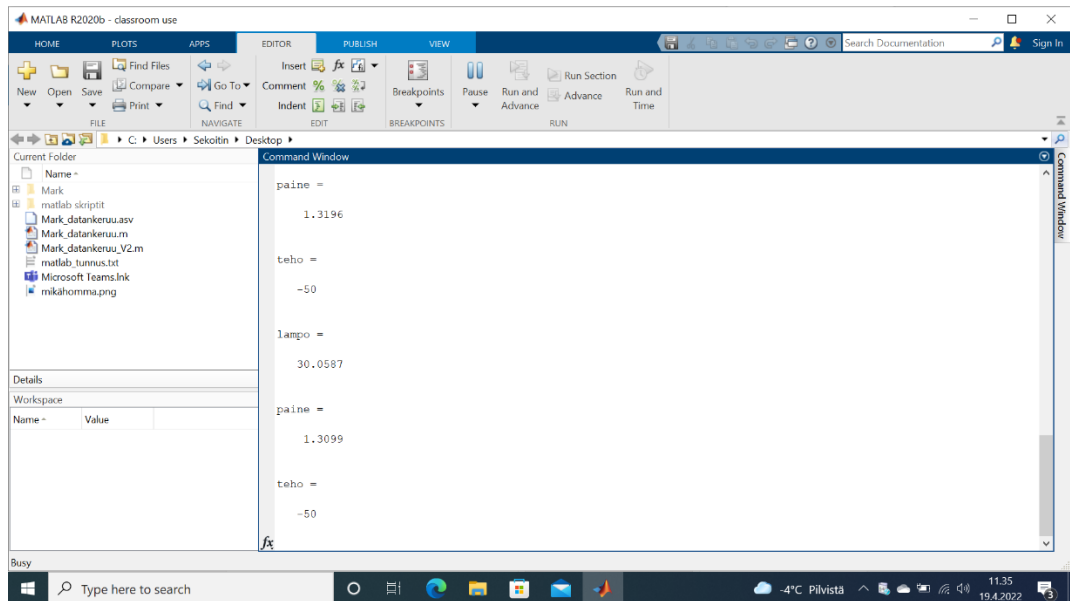
```

5 - lampotavoite1 = 91.5; % tavoite lampotila jossa pumppu pysahtyy
6 - lampotavoite2 = 91.5; % lampotila jolloin pumppu lahtee taas pyorimaan.


```



4. Aloita mittaaminen painamalla  yläpalkista. Ohjelmisto alkaa kerätä mittausdataa heti, ja tallentaa sen automaattisesti.
5. Paina oikeassa reunassa olevaa ”Command Window” välilehteä. Välilehdeltä tulisi aueta hetken kuluttua seuraava näkymä:



Näkymän ollessa auki, voit tarkastella painetta, kannen lämpötilaa (teho) sekä reaktorin sisälämpötilaa (lampo) reaaliaikaisesti.

6. Lopeta mittausdatan keruu painamalla  -näppäintä, ja sulkemalla ohjelma oikeasta yläkulmasta. Tässä voi mennä hetki, mutta odota rauhassa.

Mittausdata tallentuu automaattisesti kansioon Mark *, nimellä lampotila11. Jos haluat tallentaa mittausdatan, **sinun tulee nimetä tiedosto uudelleen heti ohjelman suljetuasi**. Muuten uusi mittausdata tallentuu vanhan päälle seuraavan kerran, kun käynnistät datankeräyksen.

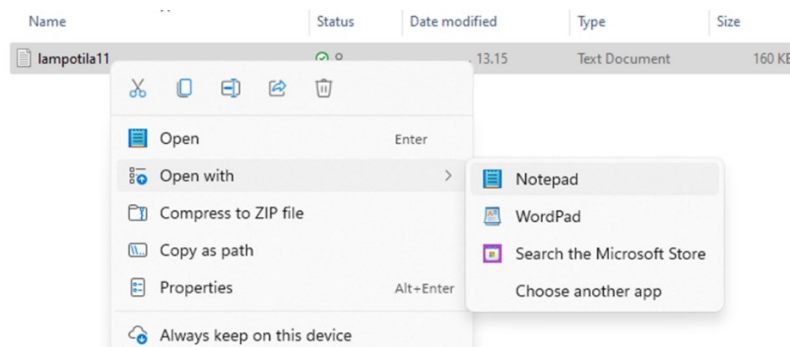
Huomioithan, että kun mittaus on käynnissä, et voi muuttaa tiedostonimeä ja näin ollen tallentaa vanhaa tiedostoa.

* Polku C:\Users\Sekoitin\Desktop\Mark

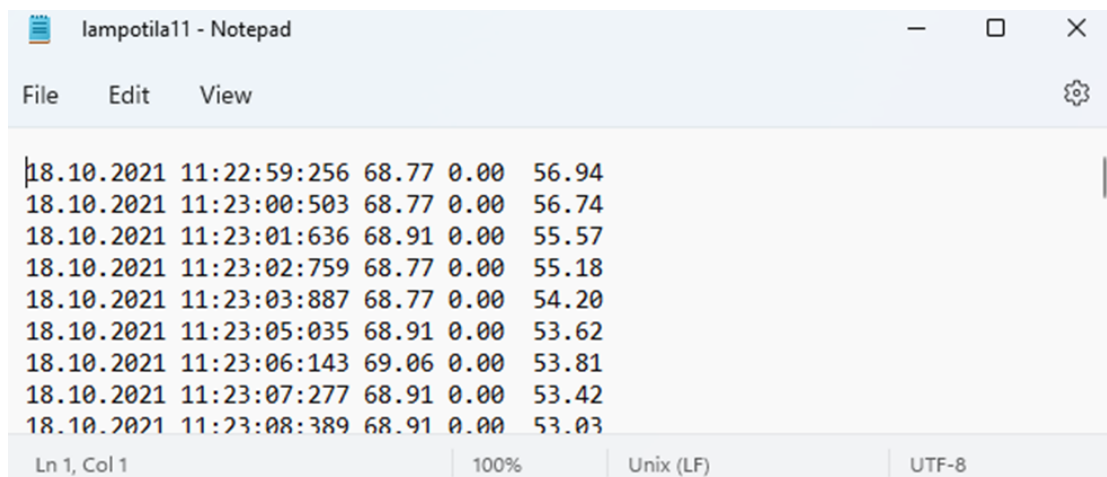
2.1.1 Mittausdatan purku

Mittausdata tallentuu tekstitiedostona, ja sen voi purkaa esimerkiksi kahdella tavalla: Notepadin ja/tai Microsoft Excelin avulla.

Klikkaa hiiren oikealla painikkeella tiedoston nimen päällä. Valitse *Open with* ja valitse *Notepad*.



Notepad avaa tiedoston seuraavasti:



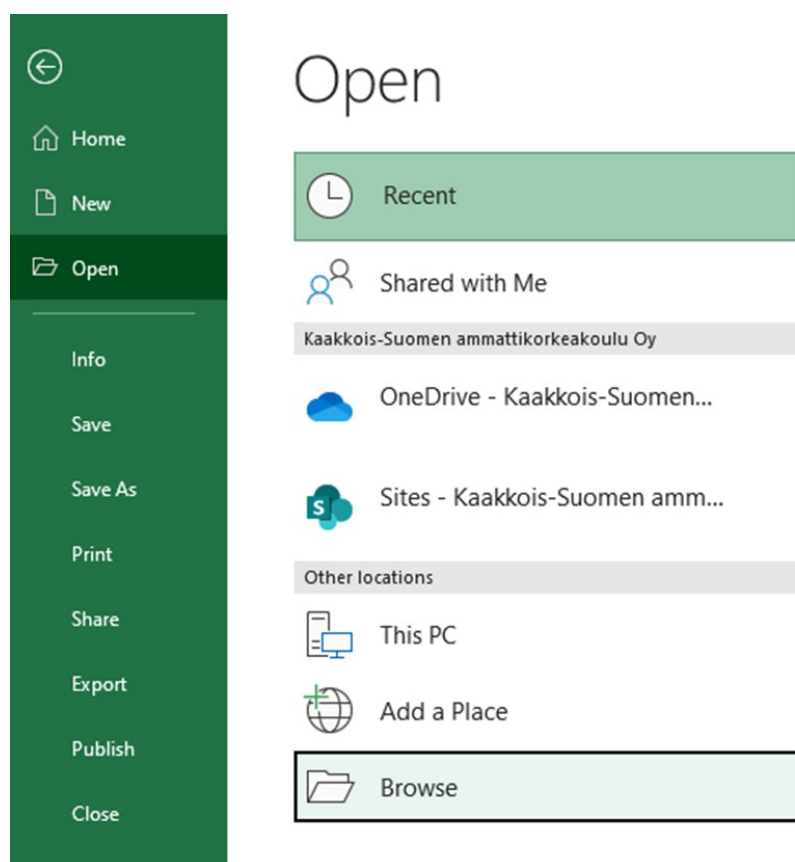
```

lampotila11 - Notepad
File Edit View
18.10.2021 11:22:59:256 68.77 0.00 56.94
18.10.2021 11:23:00:503 68.77 0.00 56.74
18.10.2021 11:23:01:636 68.91 0.00 55.57
18.10.2021 11:23:02:759 68.77 0.00 55.18
18.10.2021 11:23:03:887 68.77 0.00 54.20
18.10.2021 11:23:05:035 68.91 0.00 53.62
18.10.2021 11:23:06:143 69.06 0.00 53.81
18.10.2021 11:23:07:277 68.91 0.00 53.42
18.10.2021 11:23:08:389 68.91 0.00 53.03
Ln 1, Col 1 | 100% | Unix (LF) | UTF-8
  
```

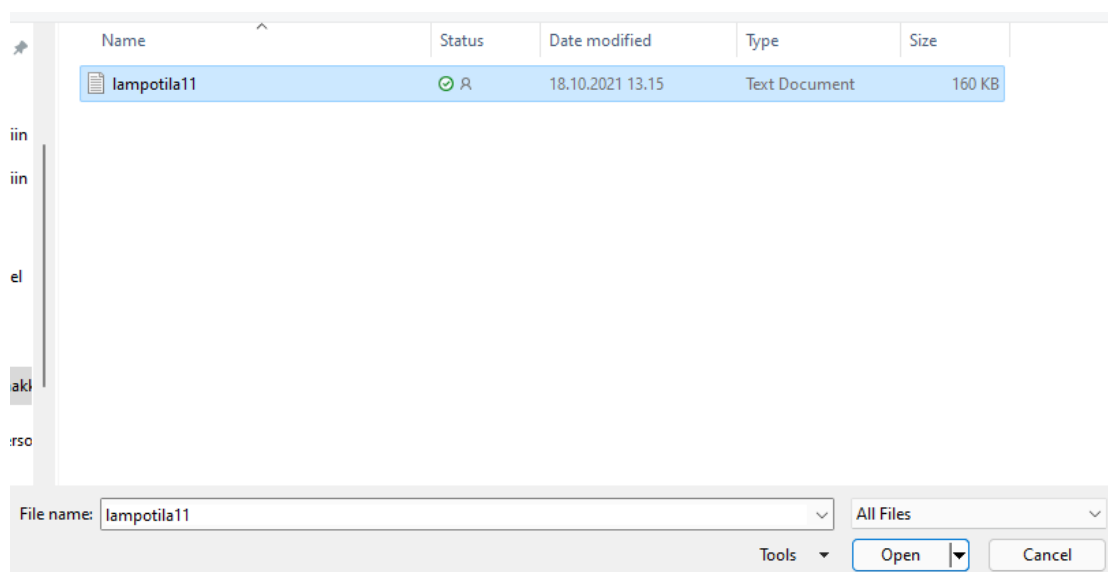
Ensiksi on päivämäärä ja kellonaika, sitten reaktorin sisälämpötila, paine ja kannen lämpötila. Maalaamalla luvut ja kopioimalla ne (CTRL + C), ne voi liittää avattuun Excel-tiedostoon (CTRL + V).

Tulosdatan voi avata myös suoraan Excelissä. Kuitenkin paljon dataa käsitellessä tulee muistaa, että Excel voi myös kaatua.

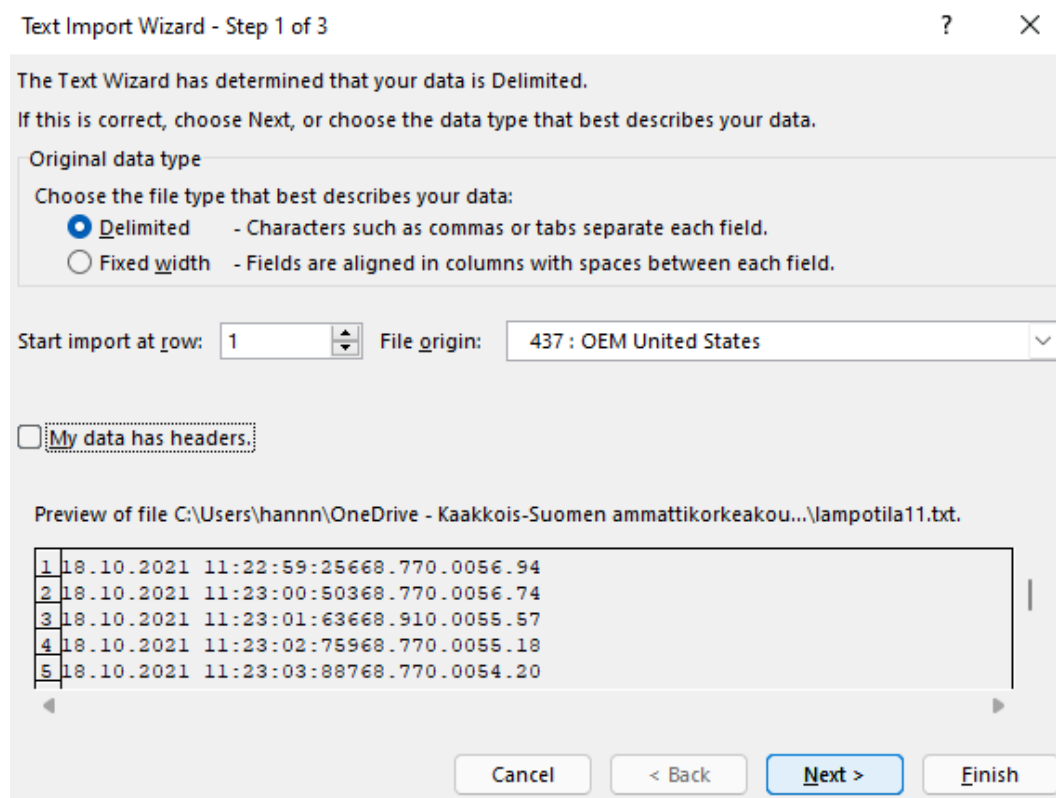
Valitse Excelistä vasemmasta yläkulmasta *File*, ja sieltä *Open*. Hae tekstitiedostosi sieltä, minne olet sen tallentanut.



Mikäli tiedostosi ei ole näkyvässä, vaihda oikeasta alakulmasta tiedostotyyppiä *All Files*. Valitse tiedosto ja klikkaa *Open*.



Excel avaa seuraavaksi *Text Import Wizard*-ikkunan. Tarkasta asetukset ja klikkaa *Next*.



Valitse seuraavalta välilehdeltä *Delimitereiksi Tab* sekä *Space* ja klikkaa *Next*.

Text Import Wizard - Step 2 of 3

This screen lets you set the delimiters your data contains. You can see how your text is affected in the preview below.

Delimiters

Tab

Semicolon

Comma

Space

Other:

Treat consecutive delimiters as one

Text qualifier:

Data preview

18.10.2021	11:22:59:256	68.77	0.00	56.94
18.10.2021	11:23:00:503	68.77	0.00	56.74
18.10.2021	11:23:01:636	68.91	0.00	55.57
18.10.2021	11:23:02:759	68.77	0.00	55.18
18.10.2021	11:23:03:887	68.77	0.00	54.20

Cancel < Back Next > Finish

Viimeisenä välilehtenä aukeaa seuraava näkymä. Klikkaa *Finish*.

Text Import Wizard - Step 3 of 3

This screen lets you select each column and set the Data Format.

Column data format

General

Text

Date:

Do not import column (skip)

'General' converts numeric values to numbers, date values to dates, and all remaining values to text.

Advanced...

Data preview

General	General	General	General	General
18.10.2021	11:22:59:256	68.77	0.00	56.94
18.10.2021	11:23:00:503	68.77	0.00	56.74
18.10.2021	11:23:01:636	68.91	0.00	55.57
18.10.2021	11:23:02:759	68.77	0.00	55.18
18.10.2021	11:23:03:887	68.77	0.00	54.20

Cancel < Back Next > Finish

Tämän jälkeen tulokset aukeavat allekkain Excelliin seuraavasti:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	18.10.2021	11:22:59:256	68.77	0.00	56.94								
2	18.10.2021	11:23:00:503	68.77	0.00	56.74								
3	18.10.2021	11:23:01:636	68.91	0.00	55.57								
4	18.10.2021	11:23:02:759	68.77	0.00	55.18								
5	18.10.2021	11:23:03:887	68.77	0.00	54.20								
6	18.10.2021	11:23:05:035	68.91	0.00	53.62								
7	18.10.2021	11:23:06:143	69.06	0.00	53.81								
8	18.10.2021	11:23:07:277	68.91	0.00	53.42								
9	18.10.2021	11:23:08:389	68.91	0.00	53.03								
10	18.10.2021	11:23:09:487	68.77	0.00	53.42								
11	18.10.2021	11:23:10:590	68.91	0.00	52.64								
12	18.10.2021	11:23:11:729	68.91	0.00	52.25								
13	18.10.2021	11:23:12:843	68.91	0.00	51.86								
14	18.10.2021	11:23:13:938	69.06	0.00	52.05								
15	18.10.2021	11:23:15:067	68.91	0.00	52.44								
16	18.10.2021	11:23:16:209	69.06	0.00	51.47								
17	18.10.2021	11:23:17:312	69.06	0.00	52.05								
18	18.10.2021	11:23:18:421	68.91	0.00	52.44								
19	18.10.2021	11:23:19:519	69.06	0.00	52.05								
20	18.10.2021	11:23:20:616	69.06	0.00	51.47								
21	18.10.2021	11:23:21:713	71.55	0.00	50.88								
22	18.10.2021	11:23:22:852	69.06	0.00	51.27								

2.2 Paineen testaaminen ja säätö

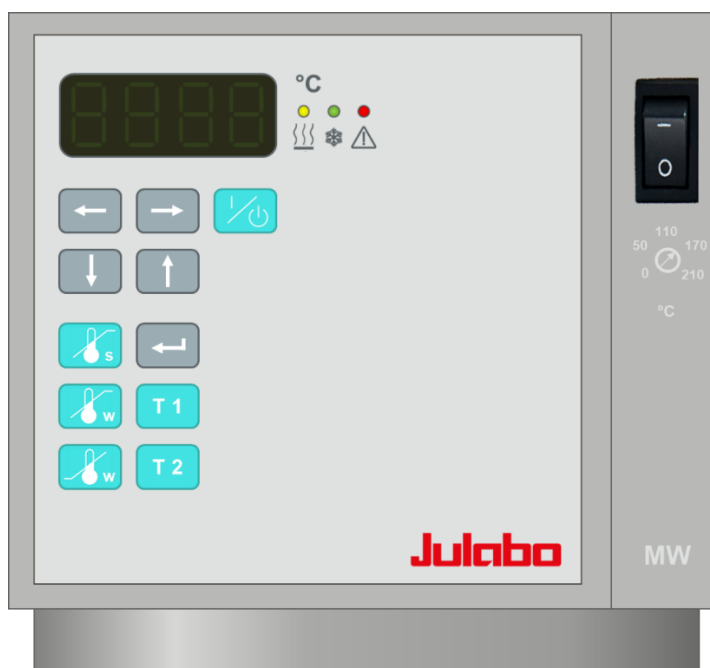
Halutessaan reaktorin paineen säätämiseen voidaan käyttää Alicat Scientificin kaasuvirtausmittaria, joka samalla toimii paineen säätimenä yhdessä paineen alentimen kanssa.

1. Tarkista että O-renkaat ovat puhtaat, ehjät ja että niissä on tarpeeksi voiteluainetta. Aseta valkoinen teflon-rengas reaktorin ja kannen väliin.
2. Mikäli käytettävissä on rajallinen määrä kaasua, tässä kohtaa reaktorin voi täyttää vedellä.
3. Laske reaktorin kansi alas säätöpaneelin Lower-napista. Tarkkaile mittaria x, ja käännä nappi takaisin keskelle, kun mittarin lukema on noin 1700 ja ääni hiljenee.
4. Päästä mahdollinen paine ulos kannen venttiilistä x, ja varmista että kaikki venttiilit ovat suljettu.
5. Kiinnitä paineen alennin kaasupulloon.
 - a. **ILMAN VIRTAUSMITTARIA:** Kiinnitä letku reaktorin venttiiliyhteen ja paineenalentimen välille niin, että kummassakin päässä on kaksi klemmariä. Kiristä hyvin.



- b. **VIRTAUSMITTARIN KANSSA:** Kiinnitä letkut siten, että virtausmittari jää reaktorin ja paineenalentimen väliin. Varmista että kaikkien letkujen päässä on kaksi klemmariä. Kiristä hyvin.
6. Avaa kaasupullo.
- a. **ILMAN VIRTAUSMITTARIA:** aseta paineen alentimeen tavoitepaine. Tarkista reaktorin paine datankeruuohjelmistosta. Mikäli paine ei ole kohdillaan, säädä varoen alenninta ja tarkista reaktorin paine.
- b. **VIRTAUSMITTARIN KANSSA:** Jos tavoitepaine on 0–4 baaria, säädä paineenalentimeen sekä virtausmittariin tavoitetta n. 0,5 baaria korkeampi paine. Jos tavoite paine on > 4 baaria, säädä molempiin tavoitepainetta 1 baaria korkeampi paine. Tarkista reaktorin paine datankeruuohjelmistosta.
7. Tarkista reaktorin paine datankeruuohjelmistosta.
- a. **ILMAN VIRTAUSMITTARIA:** Mikäli paine ei ole kohdillaan, säädä varoen alenninta ja tarkista reaktorin paine.
- b. **VIRTAUSMITTARIN KANSSA:** Mikäli paine ei ole kohdillaan, säädä virtausmittarin lukemaa joko ylös tai alas. Mikäli tämä ei auta, säädä paineenalennusventtiiliä.

2.3 Lämmitysjärjestelmä

Laboratoriomikserin lämmityslaitteisto on Julabo® MW-12 termostaattihauide. Lämmitysöljy on ruokaöljyä, jonka laatu tulisi tarkastaa aina parin kuukauden välein (tarvittaessa vaihtaa uuteen). Kuvassa 1 on laitteen ohjauspaneeli.



Kuva 1. Julabo MW-12 termostaattihauuden ohjauspaneeli.

1. Käynnistä termostaattihaude oikealta sekä vasemmalta virtakytkimistä.
2. Aseta haluttu reaktio lämpötila T1, maksimi 160 astetta.
Paina lopuksi .
3. Aseta T2 lämpötila reaktion lämpötilaa 20 astetta korkeammaksi.
Paina lopuksi .

2.4 Happidelignifiointi

1. Kiinnitä happilinja reaktorin kanteen rakennettuun yhteeseen.
2. Esilämmitä reaktori täyttämällä se puoliksi kuumalla vedellä, ja käynnistämällä [lämmitysjärjestelmä](#). Käynnistä myös [datankero-ohjelmisto](#), ja tarvittaessa virtausmittari. Päästä reaktorin ylimääräinen paine ulos kannen poistoventtiilistä.
3. Esilämmitä massa ja tarvittaessa laimennusvesi kattilassa noin 5 oC asteeseen tavoitelämpötilasta.
4. Kun reaktori on lämmennyt, tyhjennä reaktori vedestä avaamalla tyhjennysventtiili alta. Muista sulkea venttiili.
5. Täytä reaktori esilämmitetyllä massalla, ja laske kantta ohjauspaneelistä reaktorin reunaan asti (ks luku 2.2, kohta 3). Mikäli suljet reaktorin kokonaan, massa voi alkaa turvota ja lipeä valua ulos.
6. Tarkista reaktorin lämpötila. Mikäli reaktori on lämmin, nosta kansi ja lisää kemikaalit. Sulje kansi tiiviisti ja vedä yläpalkin vipu myös alas.
7. Avaa paineenalenninventtiili kaasupullosta, mutta älä avaa vielä kannen kaasulinjan venttiileitä.
8. Sekoita massaan kemikaalit painamalla ohjauspaneelistä *Jog*-näppäintä 10 sekunnin ajan. Nollaa virtausmittari ja avaa kannen kaasuletkun venttiili rauhallisesti. Mikäli mittari alkaa vilkkumaan, se ei pysty mittaamaan tulosta.
9. Tarkista reaktorin paine datankero-ohjelmistosta. Kun paine on tavoitearvossa ja virtausmittarin lukema ei juurikaan muutu, nollaa virtausmittari. Sekoita massaa 10 sekunnin ajan ja laita ajastin päälle.

Näytteet otetaan 10, 20, 40, 60 ja 90 minuutin kohdalla.

10. Kun ajastimessa on jäljellä 10 sekuntia, ota virtausmittarin lukema ylös. Mene välittömästi sekoittamaan massaa 10 sekunnin ajan. Ota poistoputkeen näyte (kuva 2) avaamalla ja sulkemalla ylempi venttiili nopeasti. Nollaa virtausmittari ja aloita uusi ajastus.



Kuva 2. Quantum Mark IV:n poistoyhde.

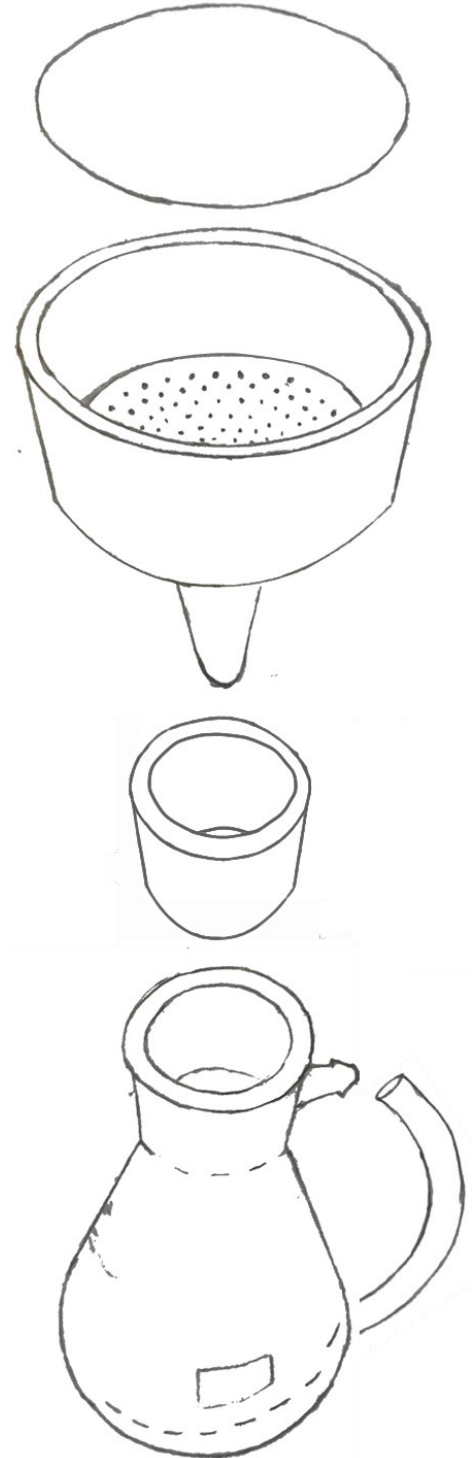
11. Nyt voit rauhallisesti ottaa näytteen poistoputkesta avaamalla alemman venttiilin. Muista, että myös putkessa on paine, joten näyte voi tulla voimalla. Usein näytettä jää putkeen. Kun paine on päästetty ulos, irrota koko letku ja tyhjennä loppunäyte astiaan pitkällä tikulla.
12. Huuhtelev poistoputki ja ravistele kuivaksi. Kiinnitä poistoputki takaisin ja sulje venttiili.
13. Pese näyte mahdollisimman pian [massanäytteen pesu](#)-ohjeen mukaisesti.
14. Jokaisella näytteenotokerralla toista kohdat 10–13.
15. Kun koeajo päättyy, sammuta kaasuhana ja reaktorin lämmitys. Pysäytä datankeruuohjelmisto.
16. Vie ämpäri poistoputken alle ja avaa venttiili. Reaktorissa on edelleen paine, joten varo ettei massaa roisku ympäriinsä.
17. Kun paine on laskenut reaktorissa, avaa kansi. Poista jäljelle jäänyt massa esimerkiksi kauhalla, ja huuhtelev vedellä. Mikäli poistoletku on tukossa, sulje venttiili ja täytä reaktori vedellä.
18. Kun reaktorin poistoletkun venttiilit ovat suljettu ja reaktori täytetty vedellä, laske kansi alas ja sekoita vettä reaktorissa noin 5 sekunnin ajan. Avaa tämän jälkeen poistoputki ja varmista, että reaktori jää puhtaaksi avaamalla kansi uudelleen. Joskus tämän joutuu tekemään kaksikin kertaa.
19. Sammuta reaktori ja muut laitteistot kannen ollessa ylhäällä. Jätä poistoputken venttiilit auki, jotta reaktori kuivaa kunnolla seuraavaa kertaa varten.

2.5 Massanäytteen pesu

Laitteet ja välineet:

- Suojalasit, laboratoriotakki ja nitrilihanskat
- Büchner-suppilo, imurengas (?)
- Imupullo, imuletku ja tyhjiöpumppu
- Suodatinpaperi
- 50 ml koeputki
- 3 kpl 50 ml ja yksi 500 ml dekantterilasi
- 5–6 litraa kraanavettä, josta on mitattu pH
- Ionivaihdettua vettä
- pH-mittari
- Näytepusseja (minigrip)

1. Kytke imupullon sivukaula letkulla tyhjiöpumppuun. Aseta imupullon suuaukolle imurenkaat ja niiden päälle Büchner-suppilo.
2. Aseta Büchner-suppilon suodatinpaperi. Laita massanäyte paperille niin, että paperi kastuu kauttaaltaan ja peittää kaikki suppilon reiät.
3. Imusuodata näytettä niin kauan, että suodosta ei enää tipu imupullon pohjalle. Sammuta alipaine ja nosta suppilo näytteineen odottamaan 500 ml dekantterilasiin.
4. Kaada suodosnäyte imupullosta 50 ml dekantterilasiin, ja siitä edelleen merkattuun koeputkeen. Kierrä korkki huolellisesti kiinni.
5. Huuhtele imupullo ja aseta Büchner-suppilo takaisin paikoilleen. Laita alipaine päälle ja pese näytettä kraanavedellä aluksi noin 4 litralla kraanavettä.
6. Mittaa pesuvien pH, ja pese näytettä niin kauan, kunnes sen pH on lähes sama kuin kraanaveden pH.
7. Imusuodata massakakku kuivaksi, ja sammuta alipaine. Kerää massakakku talteen näytepusseihin. Muista poistaa suodatinpaperi.



2.6 Pikaohje

1. Käynnistä reaktori, lämmitysjärjestelmä, virtausmittari sekä datankeruuohjelmisto.
2. Kiinnitä kaasupullo reaktoriin, ja sitten säädä ja testaa paine.
3. Esilämmitä reaktori täyttämällä se puoliksi kuumalla vedellä. Esilämmitä myös massa kattilassa.
4. Kun reaktori on saavuttanut tavoitelämpötilan, lisää esilämmitetty massa reaktoriin.
5. Kun reaktori on jälleen tavoitelämpötilassa, lisää massan sekaan kemikaalit. Sekoita 10 sekunnin ajan.
6. Avaa kaasuventtiili ja odota, kunnes reaktori on tavoitepaineessa.
7. Sekoita massaa 10 sekunnin ajan, nollaa virtausmittari ja aloita ajastin.
8. Sekoita massaa 10 sekunnin ajan ennen näytteenottoa. Päästä näyte poistoputkeen ja nollaa virtausmittari. Aloita ajastin.
9. Ota rauhallisesti näyte pois poistoputkesta ja tarvittaessa irrota koko poistoputki. Aseta takaisin paikalleen ja sulje venttiilit.
10. Pese näyte mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen noudattaen massanäytteen pesuohjetta.
11. Toista jokaisen näytteenoton kohdalla vaiheet 8–10.
12. Pese reaktori huolellisesti ja anna kuivua. Sammuta laitteisto.

3 SELVIYTYMISOPAS

Quantum Mark IV -reaktori on jo aika vanha, joten käytön aikana voi kohdata erilaisia haasteita. Tässä listattuna yleisimpiä haasteita sekä keinoja niistä selviämiseen.

3.1 Reaktori ei käynnisty virtanapista

Tarkista pistorasia ja pistokkeet. Usein vikavirtakytkin on voinut mennä päälle, joten palauta se alkuasentoon. Joskus voi olla tarvetta soittaa myös sähkömiehelle tai pyytää muut työkaverit tutkailemaan tilannetta.

3.2 Reaktori ei pidä painetta / vuotaa

Paikanna aluksi vuotokohta tai -kohdat. Voit käyttää tarvittaessa apuna vuodonilmaisainetta.

Kansi:

Tarkista O-renkaiden kunto. Puhdista ja voitele hyvin vaseeliinilla. Vaihda tarvittaessa kokonaan uusiin tai jopa hieman suurempiin renkaisiin.

Kannen yhteen:	Kiristä yhteen, tarkista kierrettiivisteteippien kunto ja tarvittaessa massaa tukkoon x:llä. Vaihda tarvittaessa uusi yhde.
Venttiilit:	Kiristä venttiilit, tarkista kierrettiivisteteippien kunto. Vaihda tarvittaessa uusi venttiili.
Pohja:	Vaihda akselitiivisteet, kysy kaveri avuksi.
Letkut:	Kiristä letkut uudelleen, vaihda tarvittaessa uudet klemmarit ja letkut.

Mikäli paine ei nouse tavoitearvoon, tarkista kaasupullon paine (mikäli mittarin lukema alkaa olla merkittävästi alle 200 baaria, vaihda kaasupullo. Todennäköisesti kaasu alkaa olla vähissä).

3.3 Reaktorin kansi ei mene alas

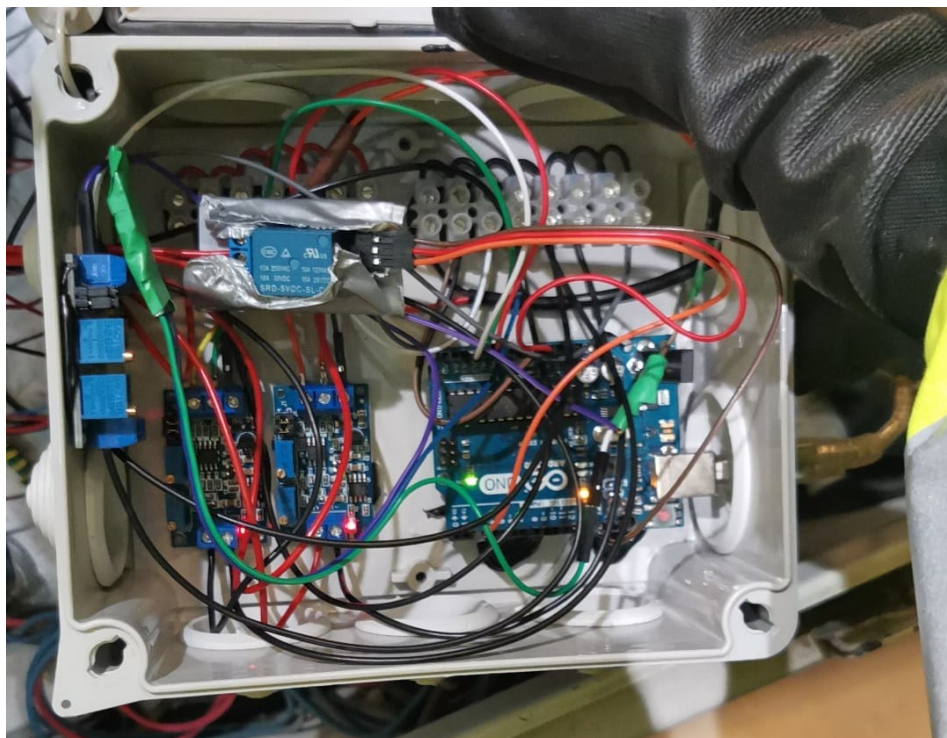
Tarkista että virtapistoke on kunnolla kiinni ja vikavirtakytkimet eivät ole laenneet. Käynnistä reaktori uudelleen.

3.4 Lämpötilansäätö ei toimi

Tarkista että lämmityshauteen letkut eivät vuoda, ja kiristä tarvittaessa. Välillä on hyvä myös tarkistaa lämmitysöljyn kunto ja ikä.

3.5 Datankeruuohjelmisto ei toimi

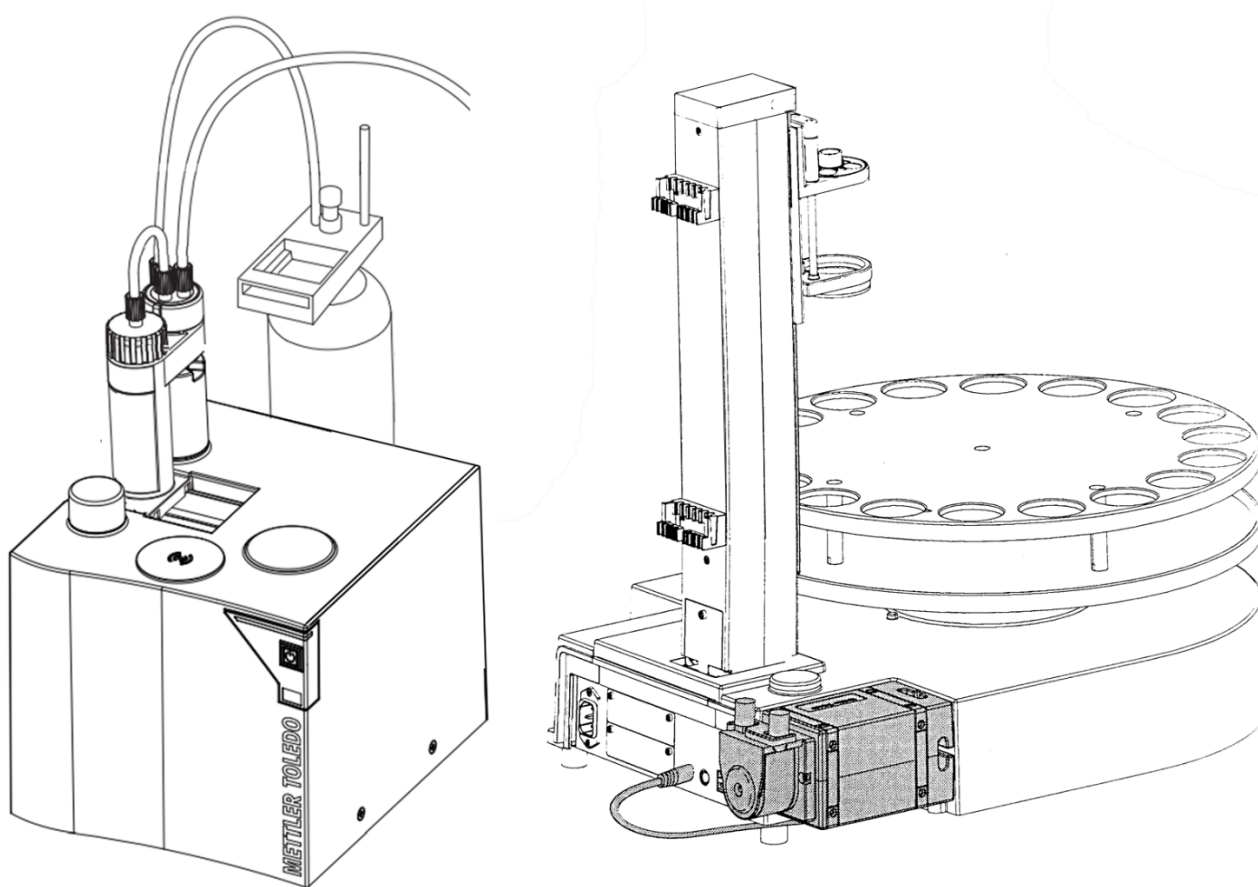
Avaa ohjauspaneelin kansi ja sieltä valkoinen laatikko. Tarkista sisällä oleva sininen rele (kuva 3) ja katso palaako ledivalot ja missä porteissa johdot ovat kiinni CPU:ssa.



Kuva 341. Ohjauspaneelin alla oleva valkoinen laatikko. Vasemmalla oikeassa yläkulmassa rele, ja oikeassa alakulmassa CPU (central processing unit).

METTLER TOLEDO T7 –titraattori

Käyttöohje kappaluvun määrittämiseen 05/2022



Tämä käyttöohje on METTLER TOLEDO T7 -titraattorilla tehtävää kappaluvun analyysia varten. Käyttöohje perustuu standardeihin SCAN-C 1:00, ISO 302:2004 ja ISO 302:2015 (uudempi versio) sekä METTLER TOLEDO:n Titration Excellence T5/T7/T9 Operating Instructions -ohjeeseen.

SISÄLLYS

1	ESIVALMISTELUT
1.1	Liuosten valmistus
1.2	Käynnistys
1.3	Titraattorin täyttö.....
1.3.1	Pikaohje.....
2	MITTAUS
2.1	KAPPA 0.....
2.2	KAPPA 5–100 ja 1–5.....
3	TULOKSET
4	KÄYTÖN LOPETTAMINEN
4.1	Tiskikoneen täyttö.....
4.2	Titraattorin sulkeminen

1 ESIVALMISTELUT

1.1 Liuosten valmistus

Valmista liuokset mittauksia edeltävänä päivänä. Valmistus perustuu standardiin ISO 302:2015, mutta liuosten määrät ovat suurempia.

Rikkihappo (H_2SO_4)

Mittaa tilavuudeltaan 2000 ml mittapulloon 1200 ml ionivaihdettua vettä, joka on kylmässä vesihauteessa. Lisää 224 ml rikkihappoa, H_2SO_4 (tiheys 1,84 g/ml) Anna jäähtyä, ja täytä ionivaihdetulla vedellä merkkiin asti.

Kaliumjodidi (KI)

Mittaa 166 g kaliumjodidia KI, tilavuudeltaan 1000 ml mittapulloon ja täytä ionivaihdetulla vedellä merkkiin asti.

Kaliumpermanganaatti KMnO_4

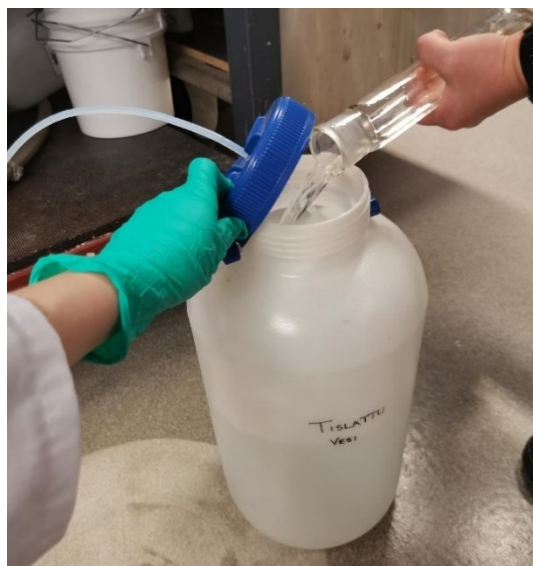
Mittaa 6,322 g kaliumpermanganaattia KMnO_4 , tilavuudeltaan 2000 ml mittapulloon ja täytä ionivaihdetulla vedellä merkkiin asti.

Natriumtiosulfaatti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Mittaa 49,65 g natriumtiosulfaattia $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tilavuudeltaan 1000 ml mittapulloon ja täytä ionivaihdetulla vedellä merkkiin asti.

Vesisäiliö

Täytä ionivaihdettu (tislattu) vesisäiliö edellisenä päivänä, että vesi olisi huoneenlämpöistä käytettäessä. Tarkista ionivaihdetun veden johtokyky uutta vettä ottaessa.



1.2 Käynnistys

Paina virtanappia laitteen oikealla sekä vasemmalla puolella käynnistääksesi automaattinen näytteenvaihtaja (ts. autosampler) ja titraattori (kuva 1). Ohjauspaneeli käynnistyy samalla, kun käynnistät titraattorin.



Kuva 1. Laitteen käynnistäminen virtanapeista.

1.3 Titraattorin täyttö

Aseta valmistetut reagenssit paikoilleen, kiertämällä letkukorkit pulloihin kiinni (kuva 2). Tarkista että letku tulee oikeasta byretistä eli "Drivestä".



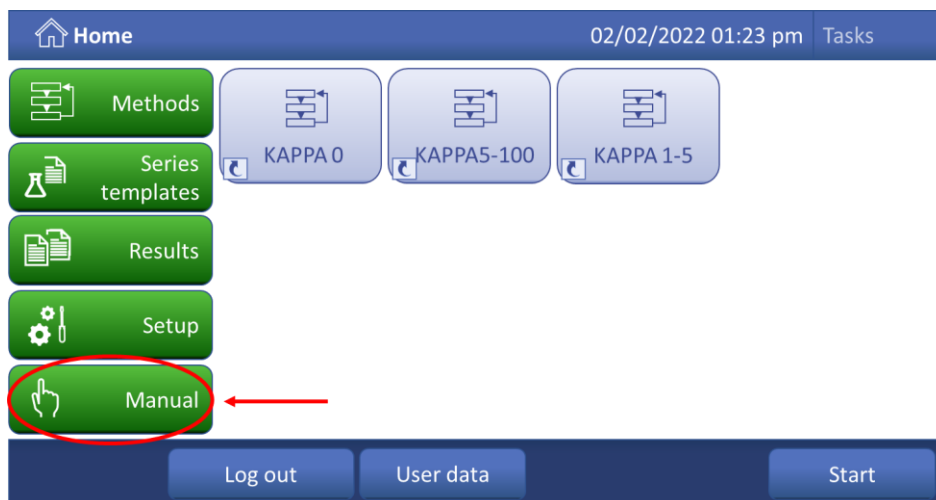
Kuva 2. Vasemalla reagenssi kierretty paikoilleen, oikealla Drivet eli byretit.

Aseta myös laimennettu rikkihappo paikoilleen autosamplerin taakse (kuva 3).

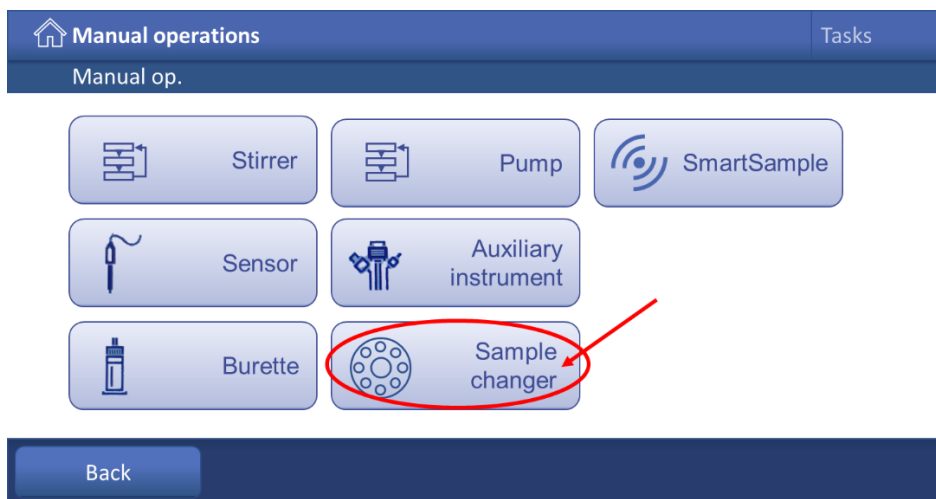


Kuva 3. Rikkihapon paikka autosamplerin takana.

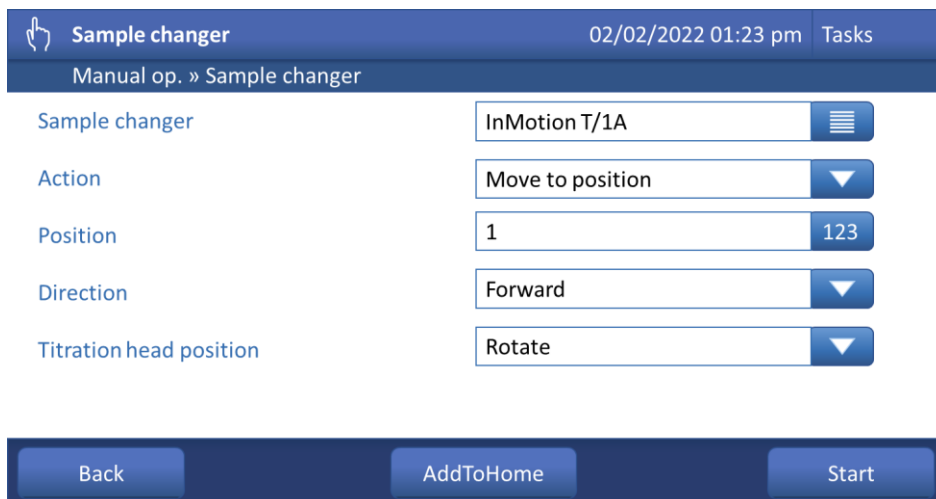
Aseta titraattorin alapuolelle tyhjä näyteastia autosampleriin.
Siirry ohjauspaneelin aloitussivulta kohtaan *Manual*.



Valitse seuraavaksi *Sample changer*.



Tämän jälkeen avautuu seuraava ikkuna:



Valitse *Action* -kohdasta *Move titration head*. Valitse seuraavaksi *Titration head position* -kohdasta *Sample*. Paina seuraavaksi *Start*.

Sample changer 02/02/2022 01:23 pm Tasks

Manual op. » Sample changer

Sample changer InMotion T/1A

Action Move titration head

Titration head position

Sample

Sample

Rotate

Rinse

Cond. measure

AddToHome Start

Nyt titraattorin pään tulisi olla alhaalla näyteastiassa. Palaa aloitussivulle, ja siirry uudelleen *Manual* -ikkunaan. Valitse *Burette*, ja *Rinse multiple burettes*.

Manual operations Tasks

Manual op.

Stirrer Pump SmartSample

Sensor Auxiliary instrument

Burette Sample changer

Back

Burette Tasks

Manual op. » Burette

Rinse

Rinse multiple burettes

Dispense

Manual titration

Back

Valitse seuraavaksi kaikki *Drivet*. Varmista, että titraattori huuhtelee kaikki byretit kolme kertaa eli kohdassa *Cycles* on numero 3. Paina *Start*.

Rinse multiple burettes		Tasks
Manual op. » Burette » Rinse multiple burettes		
Drive 1		<input checked="" type="checkbox"/>
Drive 2		<input checked="" type="checkbox"/>
Drive 3		<input checked="" type="checkbox"/>
Cycles	<input type="text" value="3"/>	123

Back	AddToHome	Start
------	-----------	-------

Tämän jälkeen näytölle avautuu *Rinse (active)* -ikkuna. Odota, että titraattori huuhtelee byretit reagensseilla syklien mukaisesti ja tarkista samalla, ettei letkuihin jää suuria ilmakuplia.

Täytä seuraavaksi laimennetun rikkihapon letku. Siirry *Manual*-välilehdelle ja valitse sieltä *Pump*. Valitse seuraavat asetukset, ja paina *Start*:

Pump		Tasks
Manual op. » Pump		
Action	<input type="text" value="Pump"/>	▼
Auxiliary reagent	<input type="text" value="Water"/>	☰
Pump	<input type="text" value="SD660"/>	☰
Max. pump rate	<input type="text" value="660.0 mL/min"/>	123
Pump output	<input type="text" value="MB/PUMP2"/>	☰
Volume	<input type="text" value="50 mL"/>	123

Back	AddToHome	Start
------	-----------	-------

Palaa takaisin *Manual*-välilehdelle ja valitse sieltä *Sample changer*. Vaihda *Titration head position* -vetovalikosta *Rotate*-asento. Paina *Start*.

Sample changer		Tasks
Manual op. » Sample changer		
Sample changer	InMotion T/1A	☰
Action	Move titration head	▼
Titration head position	Rotate	▼
	Rotate	
	Sample	
	Rinse	
	Cond. measure	

[AddToHome](#) [Start](#)

Kun titraattorin pää on ylhäällä, avaa pH-mittarin syöttöaukko avaamalla kumi-suojus (kuva 4). Aseta pH-mittari titraattoriin. Huuhtelee mittari ja syöttöpäät hyvin ionivaihdetulla vedellä. Tämän jälkeen titraattori on käyttövalmis.



Kuva 4. pH-mittarin syöttöaukon avaus ja asettaminen titraattoriin.

1.3.1 Pikaohje

Siirry ohjauspaneelin etusivulta:

Manual → Sample changer
 → Action
 → *Move titration head*
 → Titration head position
 → *Sample*
 → Start

Manual → Burette
 → Rinse multiple burettes
 → *Valitse kaikki*
 → *Rinse cycles 3* → Odota

Manual → Pump
 → Pump
 → *SD660*
 → Volume
 → *50 mL* → Odota
 → Start

Manual → Sample changer
 → Titration head position
 → *Rotate*

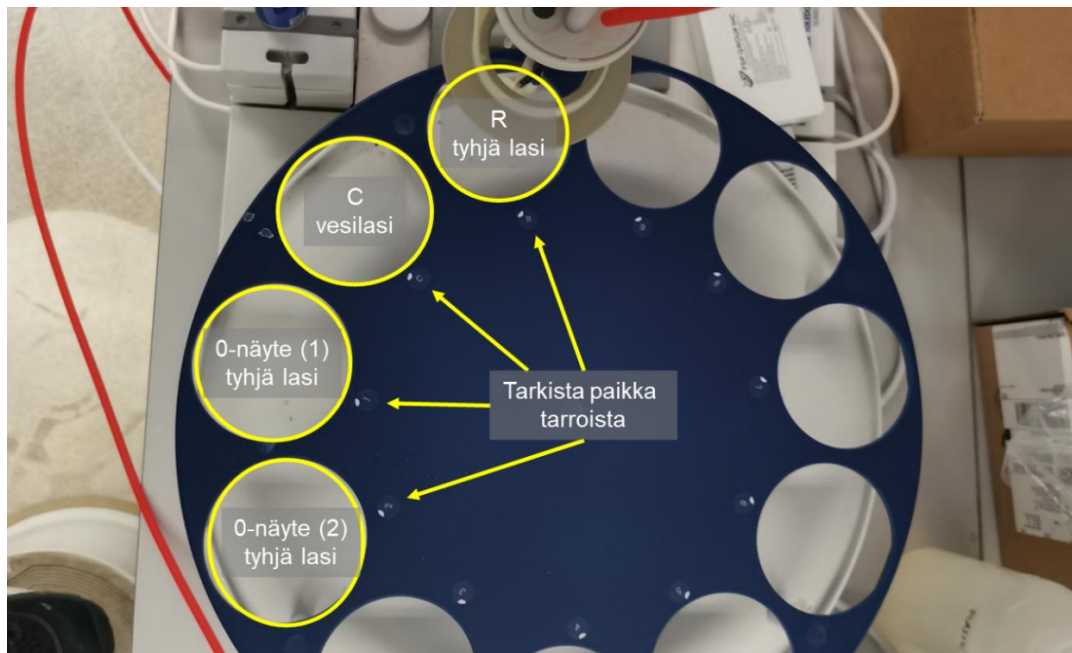
Avaa pH-mittarin täyttöaukko siirtämällä kumisuojaus, ja aseta se titraattoriin. Huuhtele mittari ja syöttöpäät hyvin ionivaihdetulla vedellä.

2 MITTAUS

Ennen minkään näytteen mittaamista, titraattorilla tulee tehdä nollanäytteet. Nämä toimivat niin sanotusti standardinäytteinä. Tämän jälkeen tulee arvioida, onko mitattavan näytteen kappaluku välillä 1–5 vaiko 5–100. Huomiota, että yksi mittaus kestää keskimäärin 15 minuutista jopa puoleen tuntiin.

2.1 KAPPA 0

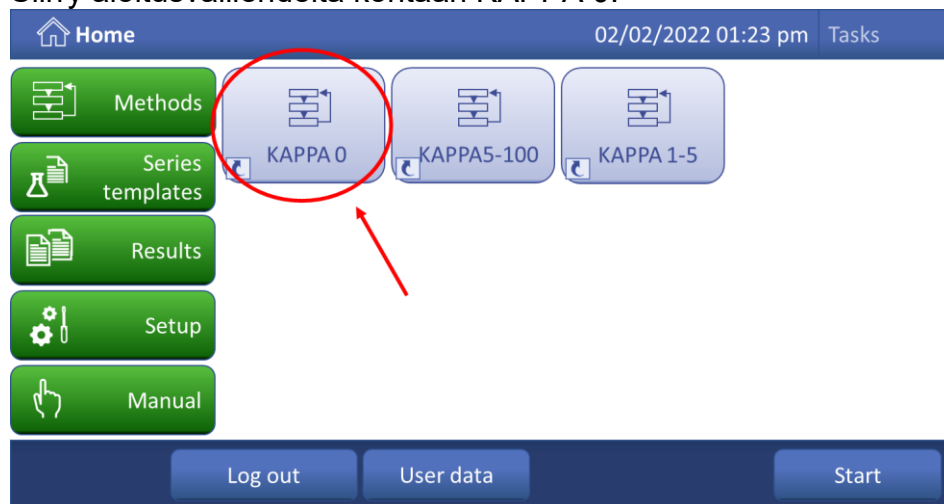
Aseta dekanterilasit kuvan 5 mukaisesti siten, että tyhjä dekanterilasi on paikalla **R** ja hieman yli 500 ml asti hanavedellä täytetty dekanterilasi on paikalla **C**. Aseta lisäksi tyhjät lasit paikoille **1** ja **2** nollanäytteitä varten.



Kuva 5. Autosamplerin paikat. Kuvassa R, C, 1 ja 2 ovat välttämättömät käytön aloitukselle.

Tarkista paikat niiden tarroista. Laitteen aloituskohdat saattavat vaihdella riippuen siitä, missä asennossa autosampler on sammutettu.

Siirry aloitusvälilehdeltä kohtaan KAPPA 0.

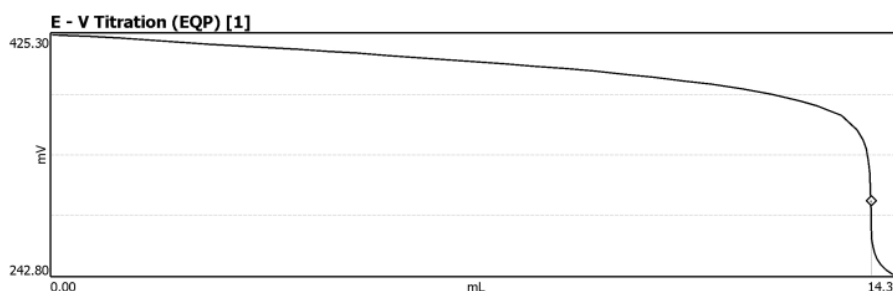


Vaihda tarvittaessa avautuneelle välilehdelle seuraavat arvot ja paina *Start*.

Start analysis		Tasks
Analysis		
Type	Method	i
Method ID	KAPPA SAMPLE	i
Number of samples	2	123
Startp. InMotion T/1A	1	123
Contiuous run		<input type="checkbox"/>

AddToHome
Samples
Start

Laite mittaa nyt automaattisesti nollanäytteet (kuva 6). Mikäli tulos epäonnistuu, tee mittaus uudelleen ja vaihda *Number of samples*:in paikalle 1.



Kuva 6. Mittauksen ajan näyttö piirtää titrauskäyrää. Mikäli näytölle ilmestyy piste kuten kuvassa, mittaus on onnistunut.

2.2 KAPPA 0

Ennen kappaluvun määrittystä tulee arvioida, onko kappaluku välillä 5–100 vai 1–5. Määrittystä varten tarvitset aina täysin kuivan näytteen massan. Se voidaan laskea näytteen kuiva-aine prosenttien avulla yhtälöllä (1):

$$m_k = \frac{ka - \%}{100 \% \cdot m} \quad (1)$$

jossa	m_k	täysin kuivan näytteen massa	[g]
	$ka - \%$	massan kuiva-aine	[%]
	m	punnittu massa	[g]

Kuten standardissa ISO 302:2015, täysin kuivan näytteen massan ja kappaluvun välillä on yhteys määrittämissä. Arvioidun kappaluvun ja täysin kuivan näytteen massan avulla voidaan taulukon 1 mukaisesti punnita määrittämiseen tarvittava määrä näytettä.

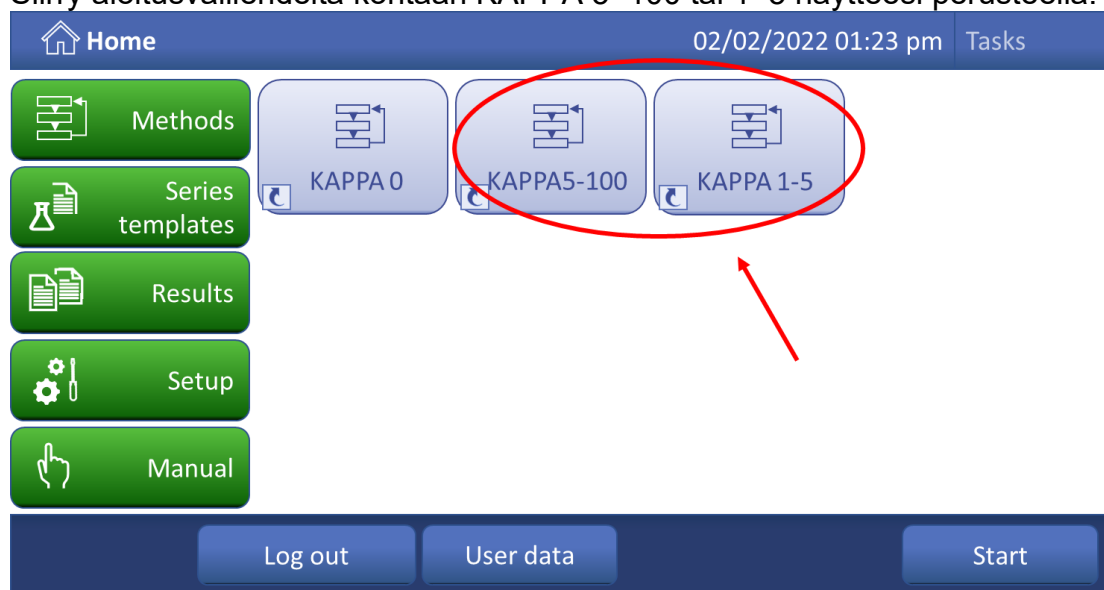
Taulukko 1. Täysin kuivan massa kappaluvun määrittämiseen alueittain (ISO 302:2015).

KAPPA 5–100		KAPPA 1–5	
Kappaluku	Punnittava m_k [g]	Kappaluku	Punnittava m_k [g]
5	4,5	1	5,5
6	4,0	2–3	4,0
8	3,0	4	3,0
10	2,5	5	2,5
15	1,5		
10	1,2		
25	1,0		
30	0,9		
35–45	0,6		
50–55	0,5		
60–70	0,4		
80–90	0,3		
100	0,25		

* jossa m_k on täysin kuivan näytteen massa grammoina.

Huomioi, että näytemäärä ei ole täysin ehdoton. Vaikka arvio kappaluvusta ei osuisi täysin oikeaan, laitteen ohjelma laskee automaattisesti korjauskertoimen. Kuten [nollanäytteissä](#), aseta tyhjä dekantterilasi paikalle **R**, ja hieman yli 500 ml asti hanavedellä täytetty dekantterilasi paikalle **C**, ks. kuva 4.

Siirry aloitusvälilehdeltä kohtaan KAPPA 5–100 tai 1–5 näytteesi perusteella.



Seuraavassa välilehdessä on hyvä antaa näytteelle nimi, mikäli määrität monta eri kappalukua. Kirjoita *Sample size* -kohtaan täysin kuivan näytteen paino. Aseta näyte astiassa autosampleriin, ja tarkista sen paikka. Kirjaa paikka *Startp. InMotion T/1A* -kohtaan. Paina *Start*.

Start analysis		Tasks
Analysis		
Method ID	KAPPA SAMPLE	i
Number of samples	1	123
ID 1	--	ABC
Sample size	0 g	123
Startp. InMotion T/1A	1	123
Contiuous run		<input type="checkbox"/>

Näytteen nimi

Täysin kuivan näytteen paino

Paikka näytteenvaihtajassa

AddToHome Samples Start

Tässä vaiheessa riippumatta titraattorin pään aloituspaikasta, se siirtyy automaattisesti kirjaamaasi paikkaan autosamplerissa (kuva 7).



Kuva 7. Titraattori mittaamassa kappalukua. Titraattorin pää on siirtynyt automaattisesti kirjatun paikkaan, joka on tässä tapauksessa 1.

Näytteen mitatessa voit laittaa uudet näytteet peräkkäin painamalla *New*. Muutoin paina *OK*. Kuvan *m* kohtaan tulee näkyviin näytteen massa.

Sample data			Tasks
Sample list			
No	ID 1	m	State
1	Näytteen nimi	X.XXX	Active



Voit laittaa peräkkäin kahdeksan eri kappaluvun määrittystä. Jos tarvitaan enemmän mittauksia, tulee odottaa, että laite on mitannut kaikki edelliset näytteet.

Jos sinun tarvitsee keskeyttää mittaus, paina ohjauspaneelin vasemmasta reunasta *Reset*.

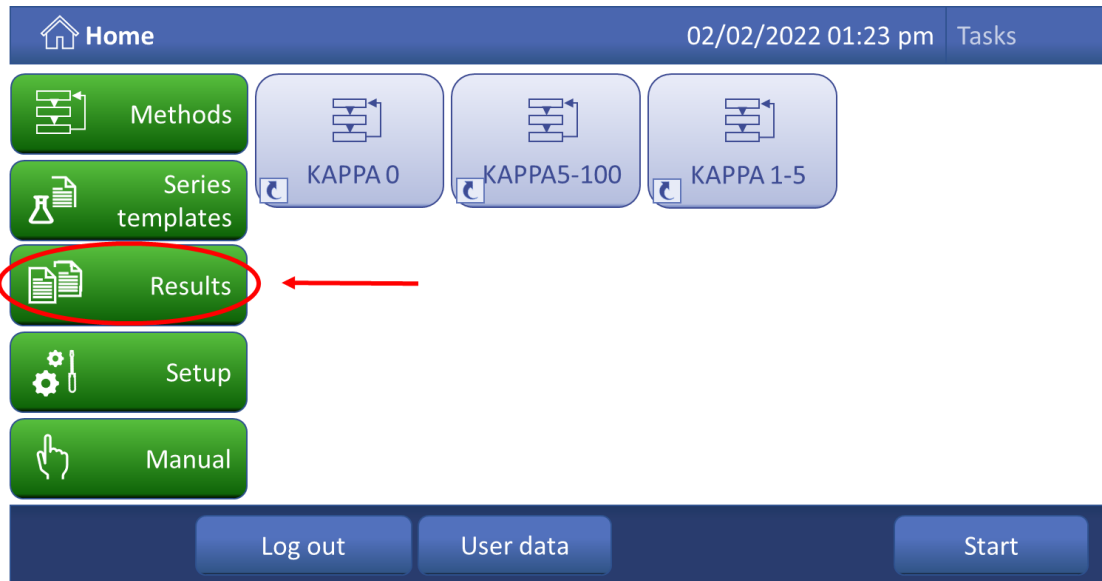
3 TULOKSET

Voit tarkastella tuloksia joko suoraan ohjauspaneelistä, tai tallettaa ne PDF-tiedostona muistitikulle (kuva 8). Muistitikun paikka sijaitsee ohjauspaneelin oikealla puolella. Huomioithan, että mikäli laitteeseen ei ole kytketty muistitikkaa, se poistaa tulokset laitteen sammussa.

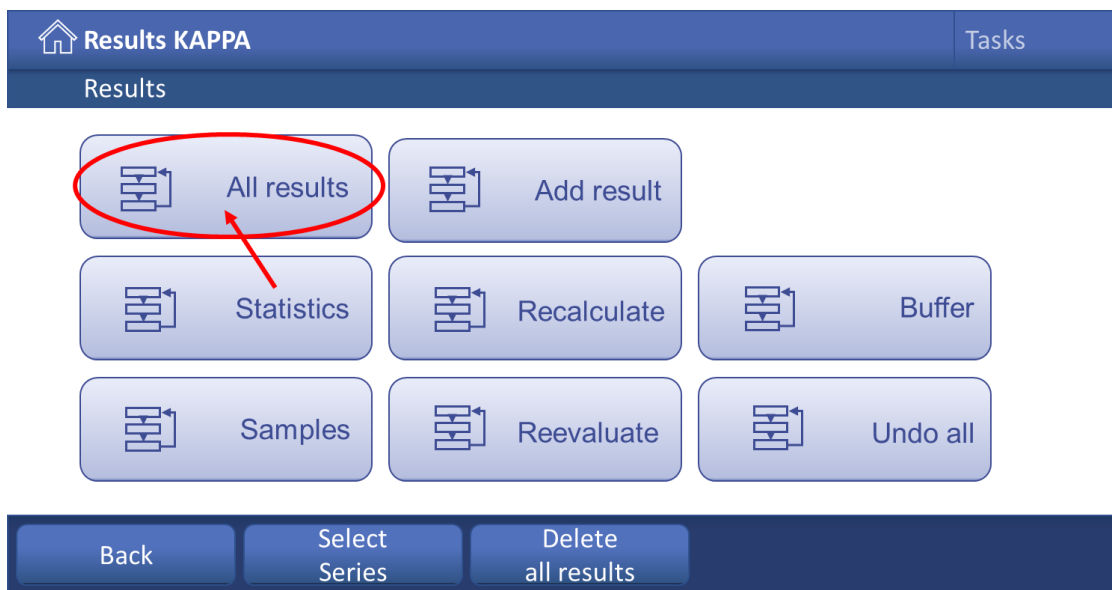


Kuva 8. Muistitikun paikka ohjauspaneelissa.

Ohjauspaneelista tuloksia pääsee tarkastelemaan *Results*-välilehdeltä.



Tuloksia voi tarkastella listattuna *All results*-välilehdeltä, johon ne tallentuvat aikajärjestyksessä.



Tulokset avautuvat muistitikulla eri PDF-tiedostoina. Ohjelma luo jokaiselle näytteelle erikseen tulosraportin, mutta silloin tällöin myös pienempiä tiedostoja ja keskiarvoja. Tarkemmat tulokset, kuten tiensulfaatin kulutuksen löytää yksittäisistä tulosraporteista VEQ1 kohdasta. Esimerkki tulosraportin ensimmäiseltä sivulta on kuvassa x. Yleensä raportit ovat 1–4 sivua.

METTLER TOLEDO T7 * Version 5.3.0 * Serial No B930991731 * Titrator ID Excellence Titrator

Reminder: Preventative service maintenance is suggested.

Method ID Date / Time	KAPPA SAMPLE 02/07/2022 11:18:51	Sample series ID User name	-- Administrator
--------------------------	-------------------------------------	-------------------------------	---------------------

All results

Sample 1/1	PORTUGALI 1
R1 (TEMPERATURE)	21.100 °C
R2 (KAPPA LUKU)	13.793
R3 (Rel.Consumption)	97.813 %
R4 (KESKIARVO)	13.793

Raw results

Sample 1/1	
009 Dispense (normal) [1]	
VENDDi	48 mL
QENDDi	0.960 mmol
tDi	01:43 min
011 Measure (normal) [1]	
tMe	00:03 min
T	21.1 °C
013 Dispense (normal) [2]	
VENDDi	10 mL
QENDDi	10.0 mmol
tDi	00:23 min
014 Titration (EQP) [1]	
EST	425.2 mV
nEQ	1
VEQ1	13.825579 mL
Q1	2.765116 mmol
EEQ1	298.9 mV
EHNV1	405.7 mV
VEND	14.218 mL
QEND	2.843600 mmol
VEX	0.392421 mL
QEX	0.078484 mmol
Termination at	EQP
t	05:21 min
017 Calculation R1	
C	1
018 Calculation R2	
C	1
019 Calculation R3	
C	1
020 Calculation R4	
C	1.801

Kuva 42. Kappa-näytteen PORTUGALI 1 tulosraportti avattuna.

4 KÄYTÖN LOPETTAMINEN

4.1 Tiskikoneen täyttö

Huuhtele käytetyt dekantterilasit hyvin vedellä sekä valuta vettä hetken viemäriin. Muutoin viemärit alkavat haisemaan.

Laita dekantterilasit tiskikoneeseen alaspäin ja aseta vihreät painot niiden päälle. Avaa vasemmalla puolella olevan tiskialtaan yläpuolella olevat vesihanat. Tiskialtaan oikeassa reunassa oleva hana täyttää ionivaihdetun vesisäiliön, joka tulisi aina ennen pesua olla vähintään 15 litran kohdalla. Älä jätä tätä hanaa auki, muutoin vesi valuu yli!

Lisää kaksi pipetillistä pesuainetta (deconex® 21 CLF) pesuainelokeroon. Sulje luukku. Käynnistä pesukone kääntämällä pesuohjelma vasemmalta puolelta asentoon A (30 min pesuohjelma) ja painamalla vihreästä virtapainikkeesta. Ohjelman päätyttyä sulje vesihanat, ja avaa luukku. Kannattaa odottaa hetki astioiden jäähtymistä, ja asettaa ne sitten kuivaustelineeseen.



4.2 Titraattorin sulkeminen

Mikäli titraattoria ei käytetä seuraavana päivänä, tulee se täyttää vedellä. Muutoin voit vain sammuttaa laitteen virtanapeista. Veden ajaminen sisään tehdään samalla tavalla kuin [titraattorin täyttö](#). Vaihda reagenssien tilalle ionivaihdetut vesiasiat, ja tarkista että ne pysyvät paikoillaan. Vaihda myös rikkihapon tilalle vesiasia. Mikäli letkut ja byretit näyttävät silti sisältävän reagensseja, aja enemmän vettä sisään muuttamalla syklien määrää. Laimennetun rikkihapon tilalle voi ajaa vettä esimerkiksi 2 × 50 ml.