

Joonas Hangasjärvi

VALKAISUKEMIKAALIEN OPTIMOINTI

Kemiantekniikan koulutusohjelma

2014

# VALKAISUKEMIKAALIEN OPTIMOINTI

Hangasjärvi, Joonas

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Joulukuu 2014

Valvoja: Hannelius, Timo, lehtori, SAMK

Ohjaaja: Nikula, Johanna; Kuitulinjan käyttöinsinööri, Metsä Fibre Rauma

Sivumäärä: 38

Liitteitä: 4

Asiasanat: sellu, valkaisu, kemikaali, kappa, optimointi

---

## TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyö tehtiin Metsä Fibre Rauman tehtaalle syksyllä 2014. Työn tavoitteena oli saada vähennettyä valkaisuun käytettävien kemikaalien aiheuttamia kustannuksia ja estää massan ylivaalenemista.

Työn teoriaosuudessa käydään läpi puun rakennetta, sellun valmistusprosessia ja valkaisun eri vaiheita sekä niissä käytettävien kemikaalien vaikutusta selluun valkaisuolosuhteissa.

Valkaisu aiheuttaa sellun valmistuksessa suurimmat kemikaalikustannukset, koska valkaisuainekemikaalit ovat huomattavasti kalliimpia kuin kemikaalit mitä keittoprosessissa ja happidelignifioinnissa käytetään. Valkaisu on myös sellutehtaan suurin jätevesikuormittaja ja kemikaalien yliannostelu aiheuttaa vielä lisäkuormitusta jätevesien käsittelyssä.

Valkaisuainekemikaalien optimoiminen aloitettiin tehtaalla vuosihuoltoseisokin jälkeen. Optimoinnin aikana muutettiin vaiheiden kemikaaliannosmääriä, kemikaalien maksimi- ja minimiannoksia sekä vaiheiden vaaleustavoitteita. Tutkittiin myös millainen vaikutus valkaisuun tulevan kappa-luvun nostamisella on kemikaalikulutukseen. Optimointi jakson aikana selvitettiin myös alkuvalkaisuun pesureiden pesutehokkuuksia ja massan saostamiskykyä näytteiden avulla. Pesureiden pesutehokkuus vaikuttaa oleellisesti valkaisuainekemikaalikulutukseen.

Opinnäytetyössä tehdyillä muutoksilla ja tehtaalla vuosihuoltoseisokissa suoritetuilla pesureiden pesuilla saatiin vähennettyä alkaliuuttovaiheen (EOP) peroksidin käyttöä noin 12 % ja natriumhydroksidin käyttöä noin 20 %. Valkaisuainekemikaalikulutuksen kasvatti klooridioksidin kulutusta valkaisuainekemikaalikulutukseen noin 10 %.

# OPTIMIZATION OF BLEACHING CHEMICALS

Hangasjärvi, Joonas

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

December 2014

Supervisor: Hannelius, Timo, Senior Lecturer, Chemical Engineering, SAMK

Instructor: Nikula, Johanna; Fiber line Operation Engineer, Metsä Fibre Rauma

Number of pages: 38

Appendices: 4

Keywords: pulp, bleaching, chemical, kappa, optimization

---

## ABSTRACT

The thesis was made in Metsä Fibre Rauma mill in autumn 2014. The aim was to reduce the chemicals used in the bleaching cost and prevent the pulp over whitening.

The theoretical part include the structure of wood, pulp manufacturing process, different stages of the bleaching and different bleaching chemicals and their effect to the pulp in bleaching process.

Bleaching cause the largest chemical costs of pulp manufacture, because the bleaching chemicals are much more expensive than chemicals in cooking process and in oxygen delignification are used. Bleaching is also the largest pulp mill effluent load source and chemical overdoses cause an additional load on the waste water treatment.

Bleaching chemicals optimization started after the annual maintenance shutdown. During the optimization chemical doses of stages was change, chemicals maximum and minimum doses was change and also pulp brightness target of stages. The effect of bleaching income kappa-number raising was also studied and its effect to the consumption of chemicals. Bleaching wash efficiencies and pulp precipitate ability by sample was also studied in optimization. Scrubber wash efficiency was significantly affected by the bleaching chemical consumption.

Process changes made in experimental part and washers cleaning made during the annual maintenance shutdown led to reduced consumption of peroxide about 12 % and that of sodium hydroxide about 20 % in EOP stage. Bleaching kappa-number raise increased consumption of chlorine dioxide about 10%.

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	METSÄ FIBRE OY .....	8
3	PUUN RAKENNE .....	9
3.1	Kuidun rakenne .....	9
3.2	Puun kemiallinen koostumus .....	10
3.3	Selluloosa.....	11
3.4	Hemiselluloosa.....	12
3.5	Ligniini.....	12
4	SELLUN VALMISTUSPROSESSI.....	13
4.1	Kuitulinja .....	14
4.1.1	Puunkäsittely .....	14
4.1.2	Keitto .....	15
4.1.3	Lajittamo ja pesemö .....	15
4.1.4	Happivalkaisu .....	16
4.1.5	Valkaisu .....	16
4.1.6	Kuivaus .....	17
4.2	Talteenotto .....	17
5	VALKAISU.....	18
5.1	D <sub>0</sub> -vaihe .....	20
5.2	EOP-vaihe .....	20
5.3	D <sub>1</sub> -vaihe .....	20
5.4	P-vaihe .....	21
5.5	Valkaisukemikaalit .....	21
5.5.1	Klooridioksidi (ClO <sub>2</sub> ).....	22
5.5.2	Natriumhydroksidi (NaOH).....	24
5.5.3	Vetyperoksidi (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	24
5.5.4	Happi (O <sub>2</sub> ) .....	25
5.6	Massan pesu valkaisuissa.....	25
5.6.1	DD-pesuri (Drum Displacer).....	26
5.7	Valkaisun olosuhteet.....	26
6	VALKAISUN OPTIMOINTIA .....	28
6.1	Vetyperoksidin vähentäminen EOP-vaiheessa .....	28
6.2	pH muutoksia .....	30
6.3	D <sub>1</sub> -vaiheen optimointia .....	33
6.4	Valkaisun tulokapan nosto.....	34
6.5	Sakeus ja COD näytteet .....	35

7 JOHTOPÄÄTÖKSET .....	37
LÄHTEET .....	38
LIITELUETTELO .....	39

## SANASTO

$\text{ClO}_2$	Klooridioksidi
NaOH	Natriumhydroksidi eli lipeä
$\text{H}_2\text{O}_2$	Vetyperoksidi
$\text{O}_2$	Happi
COD	Kemiallinen hapenkulutus kuvaa, kuinka paljon happea kuluu jäteveden sisältämän orgaanisen aineksen täydelliseen kemialliseen hajoamiseen
ECF	Valkaisussa ei käytetä alkuaineklooria sellun valkaisuun (Elemental Chlorine Free)
TCF	Valkaisussa ei käytetä klooripohjaisia yhdisteitä sellun valkaisuun (Totally Chlorine Free)
Kappaluku	Yksi massan laadun mittaamisessa ja prosessin säädössä käytetyistä perussuureista
Ligniini	Ligniini on monihaarainen luonnon polymeeri, jonka tehtävä on sitoa kuidut lujasti toisiinsa puussa ja antaa niille jäykkyyttä
RMA 88	Rauman tehtaalla valmistettava sellulaji Botnia Nordic Strong RMA, vaaleustavoite 88.
RMA 90	Rauman tehtaalla valmistettava sellulaji Botnia Nordic Pine RMA, vaaleustavoite 89.

## 1 JOHDANTO

Rauman sellutehdas, joka käynnistyi vuonna 1996 ja on yksi Metsä Fibren neljästä sellutehtaasta. Vuotuinen tuotantokapasiteetti on 650 000 tonnia valkaistua havusel-lua. Tuotettua sellua käytetään aikakauslehtien armeerausselluna sekä pehmopape-reiden valmistukseen. /4/

Sellun kysynnän kasvaessa myös asiakkaiden laatuvaatimukset ovat tiukentuneet omien tuotteiden erikoistumisen myötä. Sellun valmistajien on kiinnitettävä entistä enemmän huomiota tuotteen puhtauteen ja tasalaatuisuuteen. Toisaalta myös omia kustannuksia pitää saada vähennettyä ja tuottaa sellua entistäkin kustannustehok-kaammin.

Valkaisun tarkoituksena on valkaista massa haluttuun vaaleustasoon eli poistaa mas-sasta vielä jäljellä oleva ligniini ja muut epäpuhtaudet. Rauman tehtaalla on käytössä nelivaiheinen valkaisu-prosessi, johon kuuluu kaksi klooridioksidivaihetta, alkaliuut-tovaihe ja peroksidivaihe. Jokaisen valkaisu-vaiheen jälkeen massa pestään pesurilla ennen massan siirtymistä seuraavaan valkaisu-vaiheeseen. Valkaisukemikaaleina toi-mivat klooridioksidi, natriumhydroksidi ja peroksidi. Valkaisussa käytettävät kemi-kaalit ovat kalliimpia kuin aikaisemmissa vaiheissa käytetyt kemikaalit, valkaisu on myös suurin jätevesikuormittaja sellutehtaalla.

Edellä mainituista syistä opinnäytetyöni tavoitteena on laskea valkaisun kustannuksia valkaisukemikaalien optimoimisen kautta sekä saada estettyä massan ylivaalenemi-nen. Tehtaalla on aikaisemmin tehty kemikaalien optimointia, mutta tuotanto on noussut edellisen optimoimisen jälkeen ja kemikaalikulutukset lisääntyneet tämän myötä.

Tarkoituksena on selvittää annostellaanko valkaisun joihinkin vaiheisiin liikaa kemi-kaaleja sekä tutkia valkaisun olosuhdemuutoksien vaikutusta sellun loppuvaaleuteen ja laatuun. Optimointia suoritetaan tekemällä kemikaalien annostuksiin ja valkaisun olosuhteisiin muutoksia, jonka jälkeen muutoksien vaikutusta seurataan kemikaaliku-lutusta ja laatua silmällä pitäen.

## 2 METSÄ FIBRE OY

Metsä Fibre Oy entinen Oy Metsä Botnia Ab perustettiin vuonna 1973. Metsä Fibre on osa Metsä Groupia ja sen omistavat Metsäliiton Osuuskunta, Metsä Board ja Itochu. /2,3/

Metsä Fibre valmistaa korkealaatuista havu- ja lehtipuusellua neljällä tehtaalla Suomessa. Tehtaat sijaitsevat Joutsenossa, Kemissä, Raumalla ja Äänekoskella. Tehtaiden yhteenlaskettu tuotantokapasiteetti on 2,41 miljoonaa tonnia sellua vuodessa. Svir Timberin saha Venäjällä on Metsä Fibren omistama tytäryhtiö. /1/

Metsä Fibre on maailman johtavia markkinasellun toimittaja ja toimii samalla markkinaselluagenttina Metsä Boardille ja Cenibralle. Metsä Fibre myy kymmenen tehtaan Euroopassa ja Etelä-Amerikassa valmistamaa markkinasellua. Valikoimaan kuuluu yli 20 sellulaatua. /1/

Metsä Fibre pyrkii soveltamaan teknologioita, prosesseja ja toimintaperiaatteita optimaalisesti minimoidakseen ympäristökuormituksen. Sellun valmistuksessa käytettävä puu on uusiutuva raaka-aine ja se on hankittu sertifioiduista metsistä. Tehtailla käytetystä puusta ei mene tikkuakaan hukkaan, vaan puusta syntyy sellun lisäksi erilaisia oheistuotteita ja energiaa. Alhaisten päästöjen ja energiatehokkuuden ansiosta Metsä Fibre toimittaa tuotteita, joiden ansiosta asiakkaat voivat täyttää EU Econ ja Joutsenmerkin kaltaisten ympäristömerkkien tiukat vaatimukset omista tuotteistaan. /1/

Avainlukuja 2013:

- Liikevaihto 1314 miljoonaa euroa
- Tulos ennen veroja 197 miljoonaa euroa
- Tuotantokapasiteetti 2,46 miljoonaa tonnia
- Energiaomavaraisuus 143,7 %
- Henkilöstö 873

/1/



Rauman tehdas oli käynnistyessään vuonna 1996 maailman ensimmäinen pelkästään kloorittoman TCF-sellun tuotantoon suunniteltu tehdas. Tehtaalla investoitiin valkaisuavanmuutokseen ja kesällä 2007 alkoi ECF-havusellun valmistus. Tehtaan tuotantokapasiteetti on 650 000 tonnia vuodessa ECF-valkaistua havusellua. Puuta tämän määrän tuottamiseen käytetään 3,3 miljoonaa kiintokuutiometriä vuodessa. Rauman sellua käytetään aikakauslehtipapereiden armeeraus- ja pehmopaperiselluna. /4/

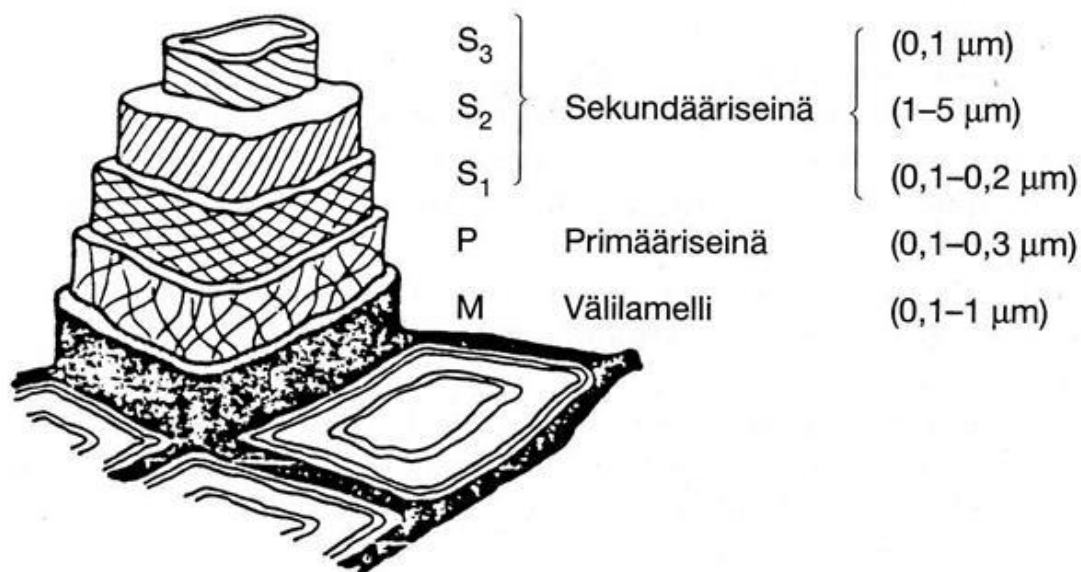
### 3 PUUN RAKENNE

Puu koostuu muodoltaan ja tehtäviltään erilaisista pitkulaisista soluista. Samanlaiset solut muodostavat solukoita, joilla on erilaisia tehtäviä. Solujen tehtävinä on muun muassa rungon tukeminen, nesteen johtaminen ja ravinnon varastointi. /7/

Puun sisältämät solut voidaan jakaa karkeasti kahdeksi pääryhmäksi, Suippo- eli prosenkyymisoluiksi ja tylppy- eli parenkyymisoluiksi. Suipposolut ovat pitkänomaisia päästään suippeneviä, kuolleita soluja. Näiden tehtävänä on veden kuljetus ja rungon tukeminen. Tylppysolut ovat lyhyitä ja ohutseinäisiä eläviä soluja. Niiden tehtävänä on kuljettaa ja varastoida ravintoa. /7/

#### 3.1 Kuidun rakenne

Kuidut muodostuvat suurimman osan puuaineksen soluista. Kuitujen tehtävänä on antaa puulle sen mekaaninen lujuus ja sitkeys. Eri puulajien välillä kuidun pituudet vaihtelevat, esimerkiksi suomalaisella männyllä ja kuusella kuidun pituus on 2-4 mm ja halkaisija 0,02 - 0,04 mm. Kuidun rakenne soveltuu hyvin veden kuljettamiseen puun sisällä. Kuitujen seinämien paksuudet ovat vain muutamia mikrometrejä ja se muodostuu monista ominaisuuksiltaan erilaisista kerroksista. Kuvasta 1 näkee soluseinämän rakenteen. /7,9/

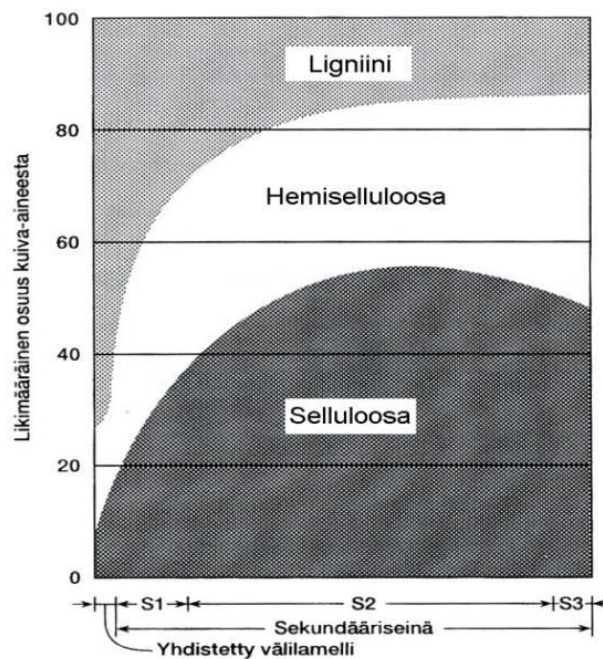


Kuva 1. Soluseinämän rakenne. /7/

Soluseinämässä olevat kerrokset eroavat toisistaan niin kemiallisen kuin rakenteellisen koostumuksen osalta. Ligniiniä sisältävä väli lamelli (M) sijaitsee kuitujen välissä ja sitoo ne yhteen. Kuidun uloimman osan muodostaa primääriseinä (P), mikä on myös seinämän ohuin kerros. Primääriseinä sisältää myös paljon ligniiniä sekä hemiselluloosaa. Seuraavana seinämässä on sekundääriseinä, joka on jaettu vielä kolmeen eri osaan (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>). Tämä osa soluseinämää sisältää suurimman osan selluloosasta ja on näin massanvalmistuksen kannalta se tärkein osa. Seinämän uloin (S<sub>1</sub>) ja sisin (S<sub>3</sub>) kerros ovat primääriseinämän tavoin ohuita seinämiä. Keskikerros (S<sub>2</sub>) on huomattavasti kaikkia muita seinämiä paksumpi ja määrittelee pitkälle kuidun mekaanisia ominaisuuksia. Kyhmykerros mikä sijaitsee sekundääriseinämän jälkeen, on vähiten tunnettu soluseinämän osa. Sen on todettu olevan muita seinämiä kestävämpi erilaisia lahottajasieniä ja liuottimia vastaan. /7/

### 3.2 Puun kemiallinen koostumus

Puun kemiallisia pääkomponentteja ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini joiden yhteen laskettu osuus puunkoostumuksesta on noin 95 %. Puu sisältää myös joitakin uuteaineita sekä vähän epäorgaanisia aineita. Kuvassa 2 on esitetty tärkeimpien kemiallisten komponenttien osuudet soluseinän eri kerroksissa. /7/



Kuva 2. Tärkeimpien kemiallisten komponenttien osuudet soluseinän eri kerroksissa.

/7/

Eri puulajeilla on erilainen kemiallinen koostumus. Taulukossa 1 on esitetty yleisimmin sellun valmistuksessa käytettävien puulajien kemiallista koostumusta puulajeittain. /6/

Taulukko 1. Eri puulajien kemiallinen koostumus. /6/

<b>Puulajit</b>	<b>Selluloosa</b> [%]	<b>Hemiselluloosa</b> [%]	<b>Ligniini</b> [%]	<b>Uuteaineet</b> [%]
<b>Kuusi</b>	42	28	28	2
<b>Mänty</b>	42	26	27	5
<b>Koivu</b>	40	37	20	3
<b>Eukalyptus</b>	50	20	27	3
<b>Akaasia</b>	50	24	23	3

### 3.3 Selluloosa

Selluloosa on puussa olevien hiilihydraattien pääaine. Selluloosaa esiintyy puulajista riippuen 40 - 50 % puussa. Melkein kaikki selluloosasta sijaitsee sekundääriseinän

keskikerroksessa. Selluloosa on polysakkaridi, joka koostuu glukoosianhydrideistä, jotka ovat liittyneet toisiin kondensaatioreaktion kautta ja muodostaneen pitkiä ketjuja. Ketjujen pituutta kuvataan polymeroitumisasteella eli DP-luvulla. Pitkien polymeriketjujen ansiosta, selluloosa ei liukene veteen tai liuottimiin. Selluloosalla on taipumus sitoa vettä itseensä ja kuidut turpoavat. Toisaalta kun vesi poistuu kuidusta, syntyy sellupintojen väliin voimakkaita vetysidoksia mitkä auttaa muun muassa paperin sidoslujuteen. /7/

### 3.4 Hemiselluloosa

Hemiselluloosat koostuvat yleensä heteropolysakkerideista. Hemiselluloosan määrä puussa vaihtelee puulajien välillä, mutta yleisesti määrä vaihtelee välillä 20-30 %. Myös hemiselluloosan rakenne vaihtelee eripuulajeilla. Galaktoglukomannaani ja arabinogalaktaani tyyppisiä hemiselluloosia esiintyy havupuissa ja glukuroniksyylaani ja glukomannaani tyyppisiä taas lehtipuissa. /6/

Hemiselluloosan DP-luku on huomattavasti pienempi kuin selluloosalla, joten lyhempiketjuisina ne liukenevat sellun keiton aikana suurimmaksi osaksi alkaliin keittokemikaaleihin. Saannon kannalta olisi hyvä mitä vähemmän hemiselluloosaa liukenee keiton aikana. Hemiselluloosat vaikuttavat ratkaisevasti paperin lujuusominaisuuksiin. Ne auttavat kuitujen sitoutumisessa toisiinsa ratkaisevasti ja näin antavat paperin kuituverkostolle sen lujuuden. /6/

### 3.5 Ligniini

Ligniini toimii kuitujen välissä liiman tavoin, sitoen kuidut tiukasti toisiinsa ja lisäten näin puun lujuutta ja estäen veden kulkeutumisen soluseinämien lävitse. Ligniini sijaitsee puun välilamelleissa ja solun sekundääriseinämässä. Ligniiniä esiintyy puussa noin 20 - 30 % puun kuivapainosta. /7/

Suurin osa ligniinistä liukenee keiton aikana. Keitossa tapahtuva liukeneminen voidaan erottaa kolmeen eri vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa eli niin sanotussa uutovaiheessa ligniinin liukenemisreaktio on hidas, kuidun sisälle imeytynyt keittoliuos

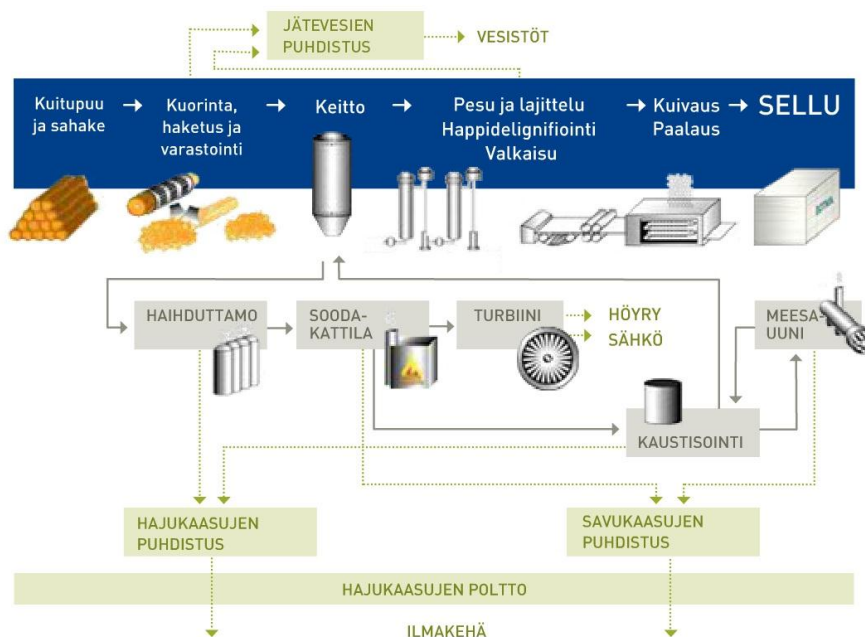
lähinnä uuttaa ligniiniä sekundääriseinän  $S_2$  kohdasta. Ligniinistä liukenee tämän vaiheen aikana 15 - 20 %. Toisessa vaiheessa eli bulkkidelignifoinnissa lämpötila on 140 °C ja ligniinin liukenemisreaktiot ovat nopeita. Ligniinistä liukeneekin suurin osa tämän vaiheen aikana. Viimeisessä eli jäännösdelignifoinnissa ligniinin liukeneminen alkaa hidastua ja reaktio alkaa muuttua epäedulliseksi ligniinin ja hiilihydraattien liukenemisen suhteen. /7/

Kahdessa viimemainitussa vaiheessa ligniini pilkkoutuu pienemmiksi osiksi ja nämä osat liukenevat natriumsuoloina. Keiton edistyessä on vaarana tapahtua myös epäedullisia reaktioita. Alkaa tapahtua ligniinin kondensoitumisreaktioita, jotka aiheuttavat alkalikäsittelyssä katkeamattomia hiili-hiilidoksia. /7/

Edellä mainittujen reaktioiden lisäksi keiton aikana tapahtuu myös demetyloitumista ja kromoforien muodostumista. Ligniini demetyloituu hydrosulfidi- ja sulfidi-ionien ansiosta, vapauttaen fenolisia hydroksyylijä. Tämä reaktio on ligniinin poistamisen suhteen hyvä. Kromoforien muodostus aiheuttaa ligniinin värin tummenemisen koko keiton ajan. /7/

#### 4 SELLUN VALMISTUSPROSESSI

Sellutehdas muodostuu kahdesta pääosasta. Kuitulinjalla puu jalostetaan selluksi. Talteenottolinjalla tuotetaan energiaa keitosta liuenneesta puuaineksesta ja otetaan talteen keittokemikaalit uudelleen käytettäväksi. /5/ Kuvassa 3 on kuitulinjan ja talteenoton prosessikuvaus.



Kuva 3. Sellunvalmistusprosessi /5/

## 4.1 Kuitulinja

### 4.1.1 Puunkäsittely

Puu tuodaan sellutehtaalle usein autoilla tai junalla. Tehtaalle tulevat puukuormat mitataan, jotta saadaan selville tulevan puun määrä ja laskea saaduilla arvoilla kustannuksia. Tuotu puu joko syötetään suoraan prosessiin tai varastoidaan lähelle purkupaikkaa. /6/

Puut kuoritaan kuorimarummissa haluttuun puhtausasteeseen, samalla puuvirrasta erotetaan hiekka ja pienet kivet. Puun kuorinta perustuu kuorintarummissa tapahtuvaan hankaukseen ja puun saamiin iskuihin, jonka toiset puut aiheuttavat rummun sisällä. Puuhun jäänyt kuori aiheuttaa myöhemmissä prosessivaiheissa ongelmia, etenkin sellun vaaleuden ja lujuuden kautta. Tämän takia kuori pitäisi saada poistettua puusta mahdollisimman hyvin. Puusta erotettu kuori johdetaan kuorihihnalla polttoon UPM:n biovoimalaitokselle. /6/

Kuorinnan jälkeen puut haketetaan. Haketuksen tavoitteena on tuottaa tasakokoista haketta, jossa tikku- ja purujaemäärät ovat pieniä. Haketus tapahtuu kiekkohakulla.

Hakku leikkaa puiden päistä viistosti ellipsimäisiä kappaleita, jotka halkeavat hakkeeksi leikkauksen aiheuttamasta voimasta. /6/

Haketuksen jälkeen hake varastoidaan hakekasoille, joista haketta otetaan keittoreseptiin asetettujen hakesuhteiden mukaisesti keittämölle. Hakekasoilta tuleva hake johdetaan ensin seulomolle, jossa pyritään varmistamaan hakkeen tasalaatuisuus keittämölle menevässä hakevirrassa. Seulomolla hakkeesta erotettu ylisuuri jae johdetaan murskaimen kautta akseptiin ja liian pieni jae taas purun ja kuoren mukana polttoon.

#### 4.1.2 Keitto

Sellun keiton tehtävänä on erottaa puun kuidut toisistaan liuottamalla puun ligniini. Kaikkea ligniiniä ei voida kuitenkaan poistaa keitossa, koska liian voimakkaat olosuhteet merkitsisivät kuitujen liiallista vaurioitumista ja siten niiden paperiteknisten ominaisuuksien huononemista. Ligniiniä liuotettaessa ei voida välttää sitä, että myös hemiselluloosaa ja vähän selluloosaakin liukenee. Sulfaattimassaan jää keiton jälkeen ligniiniä valkaistavalle havupuumassalla noin 3 - 4 %. /7/

Sulfaattikeiton keittolipeästä käytetään nimitystä valkolipeä. Sen vaikuttavat kemikaalit ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Valkolipean sulfidi-teetti on yleensä 35 - 40 %. Tällöin saadaan sulfidin positiivinen vaikutus hyödynnettyä. Natriumsulfidi nopeuttaa keitossa tapahtuvia reaktioita ja suojaaa hiilihydraatteja. Kemikaalien tulee toimia mahdollisimman selektiivisesti siten, että ligniinin liukeneminen olisi tehokasta, mutta ei vahingoittaisi samalla hiilihydraattiaainesta. /7,8/

#### 4.1.3 Lajittamo ja pesemö

Keiton jälkeen seuraavana prosessivaiheena on massan lajittelu ja pesu. Ensiksi on karkea lajittelu jossa oksaerottimilla poistetaan massasta suuria kuituuntumattomia hakepalasia, nappulaoksia ja muita keittoon joutuneita epäpuhtauksia. /8/

Karkean lajittelun jälkeen massa pestään pesupuristimessa. Pesun tarkoituksena on erottaa massasta keiton aikana liuennut puuainekesä ja keittokemikaaleja sisältävä ns.

jäteliemi. Massa pitäisi saada pestyä mahdollisimman puhtaaksi myöhäisempiä prosessivaiheita varten, kuitenkin niin ettei keittokemikaaleja sisältävä jäteliemi laimenisi liikaa myöhäisempää kemikaalien talteenottoa varten. /8/

Pesupuristimen jälkeen massa ohjataan hienolajitteluun. Hienolajittelu toteutetaan nykyisin kolmi- tai nelivaiheisena prosessina, missä pyritään maksimoimaan tikkujen ja muiden epäpuhtauksien poistaminen massavirrasta ja estää niiden pääseminen seuraaviin prosessivaiheisiin kuitenkin niin, että massahäviöt olisivat mahdollisimman pieniä.

Hienolajittelun jälkeen massa pestään vielä pesupuristimella, missä massasta pyritään vielä pesemään mahdollisia puusta lähteneitä uuteaineita ja keittokemikaaleja sisältävää jäteliemää pois. Hyvä pesutulos helpottaa massan valkaisuun jatkoprosesseissa.

#### 4.1.4 Happivalkaisu

Happivaiheessa jatketaan ligniinistä johtuvien väriyhdisteiden ja muiden orgaanisten aineiden poistamista massasta hapen ja alkalin avulla. Alkalina käytetään hapetettua valkolipeää tai valkolipeää. Ligniini pyritään hapettamaan ja hajottamaan sellaiseen muotoon, että se liukenee alkaliin. Massaan lisätään ennen happivaihetta magnesiumsulfaattia, jotta massan viskositeetti saadaan säilytettyä. Happivaiheella on tärkeä osa kustannusten vähennyksen kannalta, koska mitä enemmän happivaiheessa saadaan poistettua ligniiniä massasta, sitä pienemmät ovat valkaisuun käytettävien valkaisu kemikaalien määrät. /8/

#### 4.1.5 Valkaisu

Valkaisuun tarkoituksena on parantaa massan vaaleutta ja puhtautta poistamalla värillisiä aineita massasta. Merkittävin värin aiheuttaja on jäännösligniini, joka tulee poistaa valkaisuun tarkasti, jotta saavutettaisiin haluttu loppuvaaleus. Valkaisuun kemikaalien tulee toimia niin, että ligniiniä saadaan poistettua, mutta massan lujuusominaisuudet eivät saa kärsiä. /8/



#### 4.1.6 Kuivaus

Sellun kuivaamisen tapahtuu kuivatuskoneella, jonka toimintaperiaate on sama kuin paperikoneen. Massa ruiskutetaan perälaatikosta viiralle, jossa massaradasta poistetaan mahdollisimman paljon vettä imemällä ja puristamalla. Sellun kuiva-ainepitoisuus on puristusosan jälkeen n. 50 %. Puristusosan jälkeen jäljellä oleva vesi tulee haihduttaa massaradasta. Tämä tapahtuu kuivatuskaapissa, jonka jälkeen massan kuiva-aine on n. 90 %. Tämän jälkeen sellu leikataan arkeiksi ja paalataan kuljettusta varten.

#### 4.2 Talteenotto

Sellun valmistuksessa käytettävät keittokemikaalit ovat kalliita ja siitä syystä niiden talteenottaminen mustalipeästä mahdollisimman tehokkaasti on tärkeää. Keitto vaiheessa valkolipeä muuttuu mustaksi siihen liuenneiden orgaanisten aineiden, kuten ligniinin vaikutuksesta. Tästä tuleekin nimitys mustalipeä. /6/

Mustalipeä johdetaan pesemöltä haihduttamolle, jossa siitä haihdutetaan ylimääräinen vesi pois. Haihduttamon jälkeen mustalipeä johdetaan soodakattilalle polttoon, jossa siihen liennut orgaaninen aines palaa tuottaen lämpöenergiaa ja epäorgaaninen aines eli keittokemikaalit muodostavat kattilan pohjalle kemikaalisulan. Kemikaalisula valutetaan kattilan pohjalla olevien kourujen kautta liuottajaan, jossa kemikaalisula liukenee laihavalkolipeään muodostaen viherlipeää. Kattilassa tuotettu lämpöenergia hyödynnetään höyryn tuottamiseen, joka johdetaan turpiinille ja muille höyryä tarvitseville prosessivaiheille. Näin sellutehtaasta saadaan ylimääräinen energian suhteen. /6/

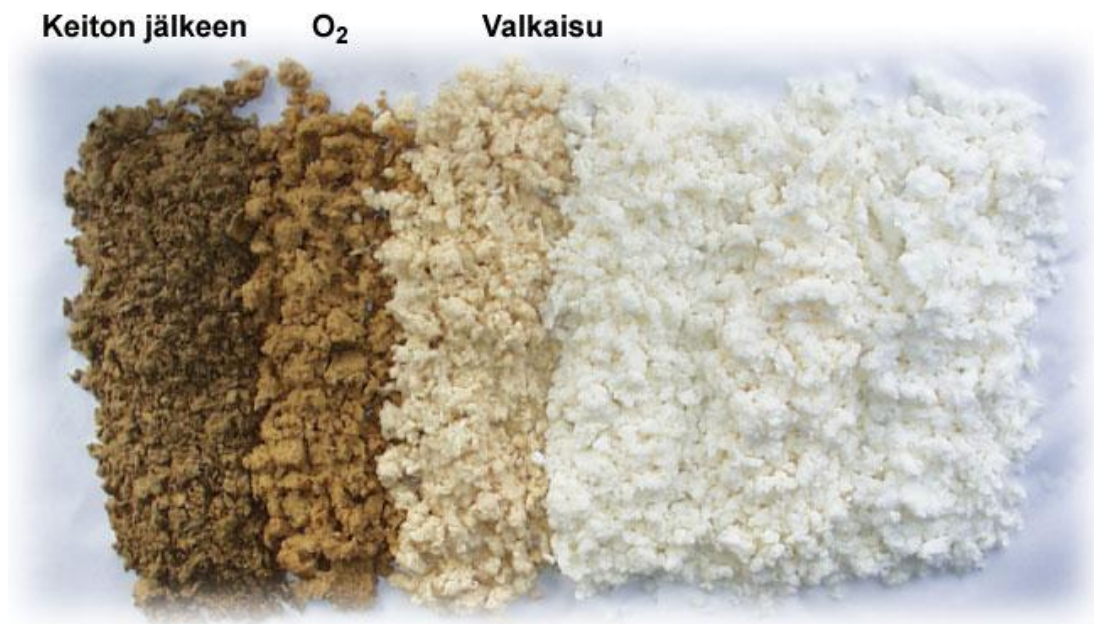
Liuottimesta viherlipeä johdetaan kaustistamolle, jossa se reagoi poltetun kalkin ( $\text{CaO}$ ) kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Muodostunut kalsiumhydroksidi reagoi heti viherlipeässä olevan natriumkarbonaatin kanssa ja näin saadaan muodostumaan natriumhydroksidia ( $\text{NaOH}$ ). /6/

## 5 VALKAISU

Valkaisussa jatketaan massaan jääneen ligniinin poistoa kemikaaleilla jotka ovat selektiivisempiä ligniinin suhteen, mutta myös kalliimpia. Kuten jo edellä on mainittu, valkaisuun tarkoituksena on parantaa massan vaaleutta ja puhtautta. Tämä tapahtuu poistamalla jäännösligniini ja mahdolliset tikut ja roskat mahdollisimman tarkasti. Valkaisussa pyritään myös siihen, että valmis sellu myös säilyttäisi saavutetun vaaleuden mahdollisimman hyvin. Valkaisutuloksen onnistumiseen vaikuttavat ligniinin rakenne ja valkaisukemikaalien hapetus ja kyky reagoida eri funktionaalisten ryhmien kanssa. Tästä syystä valkaisu prosessit ovat monivaiheisia. Monivaiheisuuden vaikuttaa myös se, että yhdellä valkaisu vaiheella ei pystytä saavuttamaan haluttua vaaleutta ilman että massan laatu radikaalisti huononisi. Kuvassa 4 nähdään jäännösligniinin vaikutus massan vaaleuteen. /8/

### Massan valkaisu

**Massan tumma väri johtuu pääasiassa jäännösligniinistä.  
Se poistetaan valkaisuun vaiheittain.**

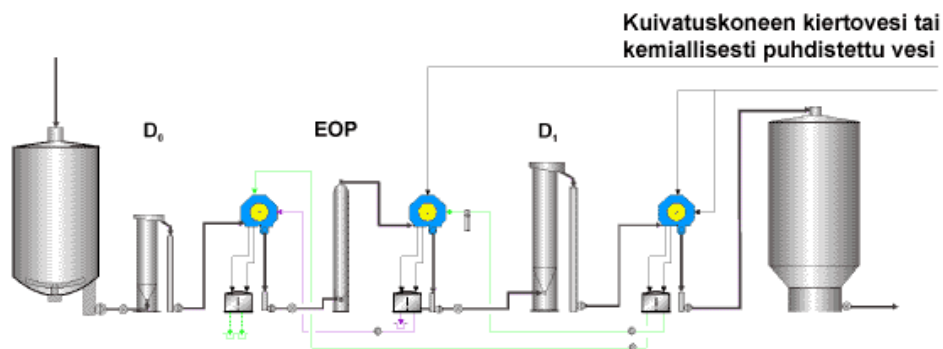


Kuva 4. Jäännösligniinin vaikutus massan vaaleuteen /6/

Nykyisin valkaisuun on tarkoitus valkaista massaa ympäristölle ystävällisin ja taloudellisin keinoin. Valkaisu on vielä nykyäänkin sellutehtaan merkittävin jätevesipäästöjen tuottaja ja veden kuluttaja. Tästä syystä on pyritty hyödyntämään useassa eri

vaiheessa samoja pesuvesiä. Tämä tarkoittaa että valkaisuun viimeiseen pesuvaiheeseen eli P-vaiheen pesurille johdetaan puhdas pesuvesi eli kuivauskoneen kiertosuodos. P-vaiheen puhtaampi pesusuodos johdetaan D<sub>1</sub>-vaiheen pesurille loppupesuuun ja likaisempi pesusuodos EOP-vaiheen alkupesuuun. D<sub>1</sub>-vaiheen puhtaammalla pesusuodoksella suoritetaan EOP-vaiheen loppupesuu ja likaisemmalla pesusuodoksella D<sub>0</sub>-vaiheen alkupesuu. EOP-vaiheen puhtaampaa pesusuodosta käytetään D<sub>0</sub> pesurilla loppupesuuun. EOP-vaiheen likaisempi pesusuodos ja D<sub>0</sub>-vaiheen pesusuodokset ohjataan jätevedenpuhdistamolle. /8/ Kuvassa 5 on esimerkki valkaisuun pesuvesi kierrosta.

## Pesusuodosfraktioiden käyttö



**Puhtaampia D<sub>1</sub>-vaiheen suodoksia ohjataan EOP-vaiheen loppupesuuun. Likaisempia D<sub>1</sub>-vaiheen suodoksia käytetään D<sub>0</sub>-vaiheen alkupesussa. Puhtaampia EOP-vaiheen suodoksia ohjataan D<sub>0</sub>-vaiheen loppupesuuun. Kaikki D<sub>0</sub>-vaiheen ja EOP-vaiheen alkupesun suodokset siirretään jätevedenpuhdistukseen.**

Kuva 5. Pesuvesikierto valkaisuun /6/

Tässä osiossa keskitytään nimenomaan Metsä Fibre Rauman tehtaan valkaisuun, jossa valkaisu toimii nelivaiheisena eli D<sub>0</sub> - EOP - D<sub>1</sub> - P. Ennen valkaisuun happivalkaisusta tuleva massa pestään vielä EP-puristimella, jotta massa saataisiin mahdollisimman puhtaana tulemaan valkaisuun ja näin saataisiin vältettyä turhien kemikaalien annostelua D<sub>0</sub>-vaiheeseen.

### 5.1 D<sub>0</sub>-vaihe

D<sub>0</sub>-vaihe toimii valkaisuun ensimmäisenä prosessivaiheena, jossa poistetaan jäljellä olevasta ligniinistä suurin osa EOP-vaiheen kanssa. Vaikuttavana kemikaalina vaiheessa toimii klooridioksidi (ClO<sub>2</sub>). Massan vaaleus ei juuri D<sub>0</sub>-vaiheessa nouse, koska vaiheen tarkoituksena onkin hajottaa jäljellä olevaa ligniiniä. Vaiheessa olevat prosessiolosuhteet eivät ole otolliset massan vaaleuden nousulle, vaan ne on optimoitu ligniinin hajoamista silmällä pitäen. Siksi vaiheen pH onkin säädetty siten, että ligniinin hajoaminen olisi voimakasta. Vaiheessa vallitseva pH on 3 – 4. D<sub>0</sub>-vaiheeseen annostellaan tyypillisesti isoja määriä klooridioksidia, koska sitä kuluu jossain määrin myös haluumattomiin sivureaktioihin. /10/

### 5.2 EOP-vaihe

EOP-vaihe, tunnetaan myös alkaliuuttona, on D<sub>0</sub>:n kanssa valkaisuun tärkeimmät jäännösligniiniä poistavat prosessivaiheet. Nämä kaksi vaihetta poistavat valkaisuun tulevasta jäännösligniinistä lähes kaiken. Tässä vaiheessa on tarkoitus liuottaa ja poistaa D<sub>0</sub>:ssa syntyneitä reaktiotuotteita. Vaihe myös muokkaa kuidun rakennetta niin, että se olisi otollinen seuraavaa vaihetta varten. Vaiheen vaikuttavina kemikaaleina toimii natriumhydroksidi (NaOH) ja vetyperoksidi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Vaiheen pH säädetään yleensä NaOH-annoksen kanssa välille 10,5 - 11. /8/

Ennen vaiheessa käytettiin ainoastaan natriumhydroksidia, mutta lisäkemikaaleja alettiin lisäämään vaiheeseen jotta saataisiin valkaisuun kapasiteettia nostettua ja kustannuksia alennettua. /8/

### 5.3 D<sub>1</sub>-vaihe

D<sub>1</sub>-vaihe toimii loppuvalkaisuun ensimmäisenä prosessivaiheena, jossa varsinainen massan vaaleuden nosto tapahtuu. Vaikuttavana kemikaalina vaiheessa toimii klooridioksidi kuten D<sub>0</sub>-vaiheessakin. Tässä vaiheessa massan kappaluku ei enää juurikaan laske verrattuna alkuvalkaisuun kappaluvun laskuun. Päätehtävänä on tummaa väriä aiheuttavien yhdisteiden sekä erilaisten mekaanisten epäpuhtauksien kuten tikkujen

poistaminen massasta. D<sub>1</sub>-vaiheen pitkien viiveiden ansiosta on mahdollista korjata alkuvalkaisussa tapahtuneita virheitä klooridioksidiannostusta nostamalla.

Klooridioksidin optimaalisin valkaisuvaikutus saavutetaan neutraaleissa tai hieman happamissa olosuhteissa pH 4 - 6, mutta taas tikkujen ja massan lujuusominaisuuksien kannalta huomattavasti happamemmat olosuhteet ovat paremmat pH 3 - 4. Joten D<sub>1</sub>-vaiheen tärkein prosessisuure onkin vaiheen jälkeinen pH. Optimaalisen pH tason löytäminen on aina jokaisessa valkaisuissa erilainen ja riippuu paljon valkaisuissa valitsevista olosuhteista. /8/

#### 5.4 P-vaihe

P-vaihe toimii valkaisuun viimeisenä valkaisuprosessina, jonka jälkeen massa on saavuttanut täysvaaleuden. Vaiheessa vaikuttavana kemikaalina toimii vetyperoksidi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), joka toimii sekä jäännösligniinin poistajana että värillisten yhdisteiden hapettajana ja värinpoistajana. Vaikka vetyperoksidi toimii myös jäännösligniinin poistajana, ovat reaktiot jäännösligniinin kanssa hitaita. Vetyperoksidin hajoamisreaktiota kiihdyttävät raskasmetallit kuten rauta ja kupari tulee poistaa prosessista hyvin ennen massan menemistä P-vaiheeseen. Rakasmetallien poisto tapahtuu D-vaiheissa joissa vaiheiden happamat olosuhteet poistavat raskasmetalleja. /8/

P-vaiheessa tulisi olla pitkä viive ja korkea lämpötila, että vetyperoksidi ehtii reagoimaan massassa olevan jäännösligniinin ja värillisten yhdisteiden kanssa. Vaiheen pH on selvästi alkalisella puolella, jotta perhydroksyyli-ioneita muodostuisi. Liian korkea pH kiihdyttää perhydroksyylin hajoamista, joten hyvä pH alue on 9 - 11. P-vaiheen toimiessa valkaisuun viimeisenä prosessivaiheena sellusta ei tarvitse erikseen hävittää klooridioksidijäänteitä. Myös vaaleuden pysyminen sellussa paranee P-vaiheen jälkeen. /7/

#### 5.5 Valkaisukemikaalit

ECF-sellua valmistavalla sellutehtaalla käytetään valkaisuissa kemikaaleina klooridioksidia, vetyperoksidia, happea ja natriumhydroksidia. Valkaisukemikaalien tär-

keimmät reaktiot jäännösligniinin kanssa ovat ligniinin aromaattisen renkaan hapettuminen ja karboksyylihapojohdannaisten muodostaminen. Ne edesauttavat ligniinin liukenemistä valkaisuprosessin aikana. Valkaisukemikaalien tehoa voidaan kuvata niin sanotulla aktiivikloori-lukuna eli kuinka monta hapetusasteen muutosta verrattuna klooriin eri kemikaaleilla tapahtuu. Taulukossa 2 on esitetty eri valkaisukemikaalien aktiiviklooriarvoja. /7/

Taulukko 2. Valkaisukemikaalien aktiiviklooriarvot /6/

<b>Kemikaali</b>	<b>Aktiivikloori arvo</b>
Kloori (Cl <sub>2</sub> )	<b>1</b>
Klooridioksidi (ClO <sub>2</sub> )	2,63
Happi (O <sub>2</sub> )	4,44
Vetyperoksidi (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	2,09

### 5.5.1 Klooridioksidi (ClO<sub>2</sub>)

Klooridioksidia käytetään valkaisukemikaalina D<sub>0</sub> ja D<sub>1</sub> vaiheessa. Nykyajan sellutehtailla missä valmistetaan ECF-sellua, klooridioksidi on ainut klooria sisältävä kemikaali. Klooridioksidi on erittäin myrkyllinen ja räjähdysherkkä kaasu, joten se valmistetaan aina tehtaalla. Klooridioksidin valmistukseen on monta eri vaihtoehtoa, jotka eroavat toisistaan lähtökemikaalien ja valmistusprosessin suhteen. Taulukossa 3 on listattu eri klooridioksidin valmistusprosesseja ja niissä käytettäviä kemikaaleja, syntyviä sivutuotteita ja klooridioksidin valmistukseen käytettävä energian tarve.

Taulukko 3. Klooridioksidin erivalmistus menetelmien arvoja listattuna. /6/

Lähtökemikaalit	Klooridioksidin valmistus prosessi											
	Matheson	Solvay	R2	R3/SVP-standard	R3H/SVP-partial HCl	R5/SVP-Total HCl	R6/Integrated	R7/SVP-Mars	R8/SVP-Lite	R10/SVP-SCW	R11/SVP-HP	HP-A
				Kloridipohjaiset				MeOH pohj.		H2O2 pohj.		
NaClO <sub>3</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	1.75	1.8	1.66	1.68	1.68	1.75	-	1.62	1.65	1.62	1.66	1.65
SO <sub>2</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	0.65	-	-	-	-	-	-	0.38	-	-	-	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	1.3	2.9	4.85	1.6	0.75	-	-	0.42	1.0	0.8	0.78	2.05
MeOH, t/tClO <sub>2</sub>	-	0.2	-	-	-	-	-	-	0.18	0.18	-	-
NaCl, t/tClO <sub>2</sub>	-	0.1	0.98	1.0	-	-	-	0.27	-	-	-	-
HCl, t/tClO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.58	1.4	-	-	-	-	-	-
Cl <sub>2</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0.73	-	-	-	-	-
NaOH, t/tClO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21*	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.31	0.29
Sivutuotteet												
Jätehappo yht., t/tClO <sub>2</sub>	2.7	3.3	5.6	2.3	1.1	0.96	-	1.46	1.3	1.1	1.1	2.4
- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	1.2	1.3	2.3	2.3	1.1	-	-	1.46	1.05	1.1	1.1	1.1
- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	1.5	1.98	3.3	-	-	-	-	-	0.25	-	-	1.3
- NaCl, t/tClO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	0.96	-	-	-	-	-	-
Cl <sub>2</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	-	-	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-	-	-	-	-
Cl <sub>2</sub> in ClO <sub>2</sub> -vesi, t/tClO <sub>2</sub>	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	0.01	0.01	0.01
O <sub>2</sub> , t/tClO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.27	0.26
Tarvittava energia												
Sähkö, kWh/tClO <sub>2</sub>	80	80	120	120	120	120	8900	100	100	120	100	80
Höyry, t/tClO <sub>2</sub>	-	-	-	8.7	7.5	8.7	3.5 Lurgi/8.7SVP	8	4.2	5	5	-

Klooridioksidi on nykyaikaisella sellutehtaalla tärkein ja tehokkain valkaisukemikaali, sekä myös selektiivisyydeltään ligniinin suhteen erinomainen. Oikeanlaisissa olosuhteissa klooridioksidi ei juuri reagoi massan hiilihydraattien kanssa. Klooridioksidin vaaleutta nostava vaikutus perustuu sekä värillisten ligniiniyhdisteiden liuottamiseen että jäännösligniinin kromoforirakenteiden muuttamiseen. /7/

Taulukosta 2 on havaittavissa, että klooridioksidin aktiiviklooriarvo on 2,63. Tämä tarkoittaa sitä, että yksi kilogramma klooridioksidia vastaa hapetuskyvyltään 2,63 kilogrammaa klooria. /7/

### 5.5.2 Natriumhydroksidi (NaOH)

Natriumhydroksidia eli kansankielellä lipeää käytetään alkaliuuttovaiheessa. Lipeä toimitetaan tehtaalte noin 50 % väkevyyisenä vesiliuoksena ja tehtaalla se laimennetaan prosessiin sopivaksi. Lipeän on tarkoitus neutralisoida klooridioksidin kanssa reagoimatta ligniiniä pesussa liukenevaan muotoon eli ne muodostavat liukoisia suoloja lipeän kanssa. /7/

### 5.5.3 Vetyperoksidi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Vetyperoksidia käytetään pääkemikaalina P-vaiheessa ja EOP-vaiheessa vaiheen tehostamiskemikaalina. Vetyperoksidi on kloorikemikaaleihin ja muihin happokemikaaleihin verrattuna huono ligniinin mutta hyvä kromoforien poistaja. Vetyperoksidin reaktiot ligniinin kanssa vaativat pitkän viiveen ja korkean lämpötilan. Vetyperoksidi dissosioituu alkalisissa oloissa. Vetyperoksidi reagoi hydroksidi-ionin kanssa ja muodostuu perhydroksyyli-ioni ja vettä. (1)



Perhydroksyyli-ioni on erittäin aktiivinen ja pystyy hapettamaan väriä antavia ligniinin kromoforyyhdisteitä värittömiksi. Korkea pH on perhydroksyyli-ionin muodostumisen kannalta tärkeä, mutta liian korkea pH taas edistää sen hajoamisreaktiota.



Myös useat raskasmetallit kuten rauta ja kupari katalysoivat myös kyseistä hajoamisreaktiota. Siksi näiden raskasmetallien poistaminen massasta on tärkeää jotta vetyperoksidista saatu valkaisuvaikutus pystytään maksimoimaan ja kemikaalin kulutusta pienennettyä. /7/



#### 5.5.4 Happi (O<sub>2</sub>)

Hapella on nykyään tehostettu joillakin tehtailla alkaliuuttovaihetta, jotta saataisiin vaiheen ligniinin hapetusta tehostettua ja näin ollen loppuvalkaisun osalta laskettua kemikaalikustannuksia.

Happea käytetään pääosin happivalkaisun puolella ennen varsinaista valkaisua. Happi on perustilassaan lievä hapetin. Happimolekyylin reagoiessa, se pelkistyy eri vaiheiden kautta vedeksi. (3) /8/



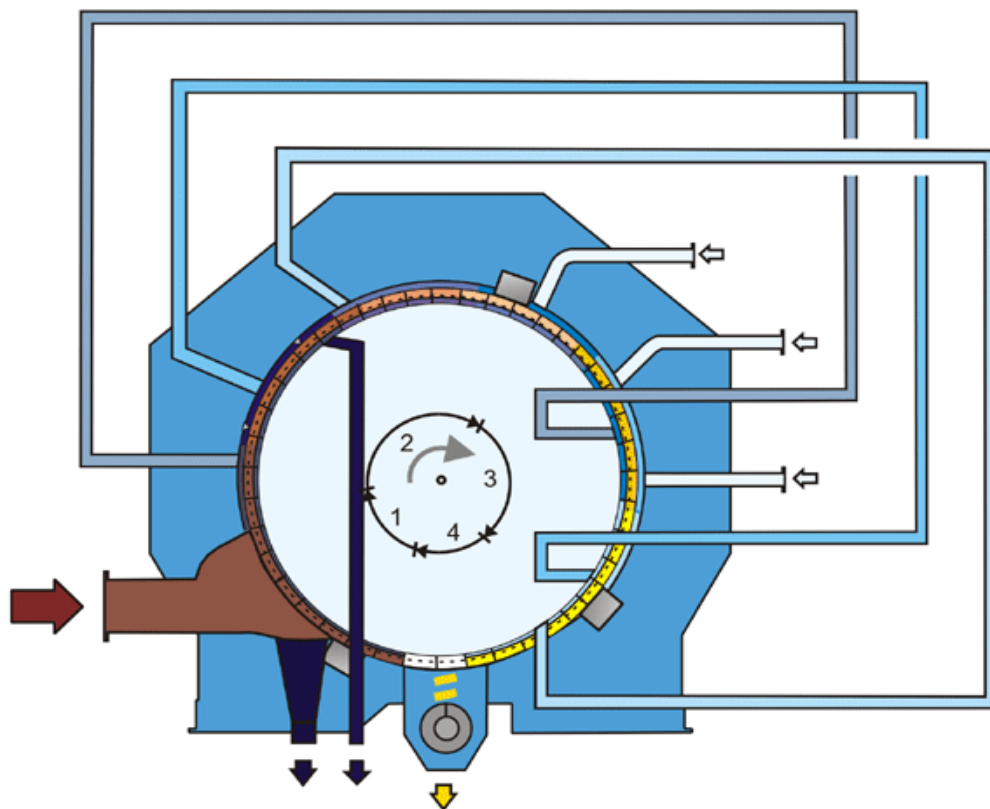
Happivalkaisulla voidaan vähentää ligniini pitoisuutta jopa 40–50 % ilman massan ljuusominaisuuksien merkittävää huononemista. Toivottuja reaktioita ovat ligniinin hapettuminen ja hajoaminen valkolipeään liukenevaksi, sekä tummaa väriä aiheuttavien kloroformien muuttaminen vähemmän haitalliseen muotoon. /8/

#### 5.6 Massan pesu valkaisussa

Jokaisen valkaisuvaiheen jälkeen massa pestään erillisellä DD-pesurilla (Drum Displacer), jolla pyritään pesemään massasta reagoiut ligniini ja vaiheista jääneet ylimäärä kemikaalit pois. Pesulla pyritään myös saamaan olosuhteet suotuisiksi seuraavaan vaiheeseen. Pesujen onnistuminen on tärkeää seuraavia valkaisuvaiheita ajatellen. Hyvällä pesutuloksella pystytään vähentämään huomattavissa määrin seuraavassa valkaisuvaiheessa käytettävien kemikaalien määrää. Tämä taas auttaa laskemaan kemikaaleista koituvien kustannuksien määrää. Mitä vähemmän massan pesussa saadaan poistettua liuennutta ligniiniä ja muita orgaanisia aineita, sitä enemmän joudutaan käyttämään valkaisukemikaaleja massan valkaisemiseen. Varsinkin valkaisun ensimmäisten vaiheiden pesut ovat tässä ratkaisevassa asemassa, koska niissä vaiheissa poistetaan eniten ligniiniä massasta. Myös happivalkaisusta tulevan massan tulee olla hyvin pesty, että pystytään hyödyntämään valkaisun ensimmäisen vaiheen kemikaalit ligniinin poistamiseen eikä jo valmiiksi reagoineiden ligniiniyhdisteiden jatkoreaktioihin. /6/

### 5.6.1 DD-pesuri (Drum Displacer)

DD-pesuri on paineellinen rumpusuodin, jossa käytetään ylipainetta massan saostamiseen ja syrjäytyspesuun. Pesuri voi sisältää 1 - 4 pesuvaihetta ja massa pestään vastavirtapesuna eli puhtain pesuneste tuodaan viimeiseen pesuvaiheeseen pesurissa. Massa syötetään pesuriin 4 - 10 %:n sakeudessa, riippuen vallitsevista prosessiolosuhteista. Massan kuljettua rumpua pitkin pesuvaiheiden läpi, se tulee pudotusvyöhykkeelle jossa kakun alle puhalletaan ilmaa jotta massakakku irtoaa rummun pinnasta ja tippuu purkuruuville. Purkuruuvi kuljettaa massan kohti seuraavaa prosessivaihetta. Kuvassa 6 on esitetty vastavirtapesu DD-pesurissa. /6/



Kuva 6. Vastavirtapesu DD-pesurissa /6/

### 5.7 Valkaisun olosuhteet

Valkaisun eri vaiheissa vallitsee erilaiset olosuhteet pH:n, lämpötilojen, paineen ja viiveaikojen osalta myös kemikaaliannokset ovat erilaisia vaiheesta riippuen. Alku-

valkaisu puolella olosuhteet on säädetty ligniiniä poistavaksi. Kemikaaliannokset ovat alkuvalkaisu puolella suurempia, viiveet lyhyempiä ja lämpötilat alempia.

Loppuvalkaisu massan vaaleus nostetaan halutulle tasolle ja pyritään saamaan vaaleus säilymään massassa mahdollisimman hyvin. Olosuhteet loppuvalkaisu on säädetty massan vaaleutta nostaviksi eli siellä pyritään hapettamaan ja vaalentamaan värillisiä yhdisteitä ja mahdollisia tikkuroksia. Kemikaaliannokset ovat pienempiä, lämpötilat korkeampia ja viiveet huomattavasti pidempiä kuin alkuvalkaisu puolella. Taulukossa 4 on esitetty valkaisu vaiheissa vallitsevia olosuhteita.

Taulukko 4. Valkaisu vaiheiden olosuhteita /6,10/

<b>Mittaukset</b>	<b>D<sub>0</sub>-vaihe</b>	<b>EOP-vaihe</b>	<b>D<sub>1</sub>-vaihe</b>	<b>P-vaihe</b>
<b>Lämpötila [°C]</b>	55 – 65	55 – 80	65 – 75	75 – 85
<b>Viive</b>	15 – 40 min	1 – 2 h	1.5 – 3 h	n. 1 h
<b>pH</b>	2 – 3	10,5 – 11	3,5 – 5	10 – 11
<b>Kemikaaliannos [kg/ADt]</b>	20 – 40	10 – 20	10 – 20	≤ 5

## KOKEELLINEN OSA

### 6 VALKAISUN OPTIMOINTIA

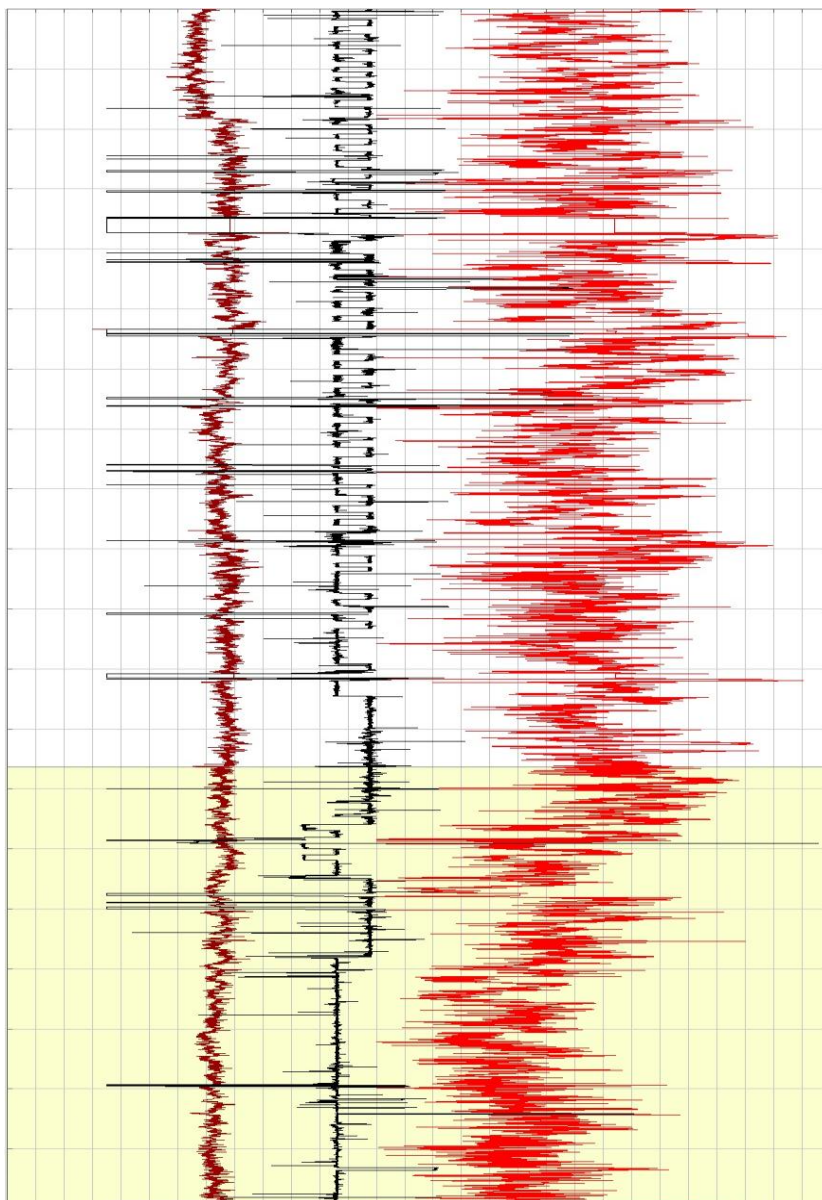
Tehtaan vuosihuoltoseisokin jälkeen huomattiin hyvin nopeasti seisokin myönteiset vaikutukset valkaisun osalta. Valkaisun kemikaalikulutukset olivat pienentyneet ja massa vaaleni melkein täyteen vaaleuteen jo ennen valkaisun viimeistä vaihetta, minkä puolesta olikin hyvä aloittaa valkaisun optimointi.

Klooridioksidivaiheiden pH:n säätämisessä oli käytetty ennen seisokkia rikkihappoa, mutta sen annostelu vaiheiden pH:n säätämiseen lopetettiin heti seisokin jälkeen, koska pelkällä klooridioksidilla saatiin laskettua vaiheiden pH halutulle tasolle.

#### 6.1 Vetyperoksidin vähentäminen EOP-vaiheessa

Ensimmäisenä koeajona vähennettiin vetyperoksidia EOP-vaiheessa, RMA 88:lla 25 % ja RMA 90:llä 12,5 %. Koeajon perustana oli saada massan ylivaaleneminen hallintaan ja saada vähennettyä mahdollisia kemikaalien yliannosteluja valkaisussa. Koeajon kestoksi määriteltiin viikon mittainen jakso, jotta saataisiin mahdollisimman hyvin selville mahdolliset vaikutukset.

Vetyperoksidin vähentäminen EOP-vaiheesta näyttäisi vaikuttavan D<sub>1</sub>-vaiheen syöttövaaleuteen laskevasti, mutta syöttövaaleuden laskeminen ei näytä aiheuttavan ongelmia D<sub>1</sub>-vaiheessa vaaleuden tuottamiseen. Vetyperoksidin vähentäminen ei nostanut muiden vaiheiden kemikaalikulutuksia. Koeajon aikana ilmaantui muutamia valkaisuun vaikuttavia haasteita, keittokapan huojunta ja klooridioksidin valmistuksessa ilmenneet haasteet. Näistä haasteista huolimatta vetyperoksidin vähennys EOP-vaiheessa on perusteltua, koska kemikaalin vähennyksellä ei ollut haittavaikutusta valkaisuprosessiin eikä lopputuotteen laatuun.



Kuva 7. Vetyperoksidin vähennys EOP-vaiheesta

Kuvasta 7 pystyy havaitsemaan  $D_1$ -vaiheen syöttövaaleuden laskun kun peroksidi annosta tiputettiin EOP-vaiheessa. Kuvassa tummanpunainen on  $D_0$ -syöttösäiliön vaaleus, punainen on  $D_1$ -syöttösäiliön vaaleus ja musta on peroksidi EOP-vaiheeseen.

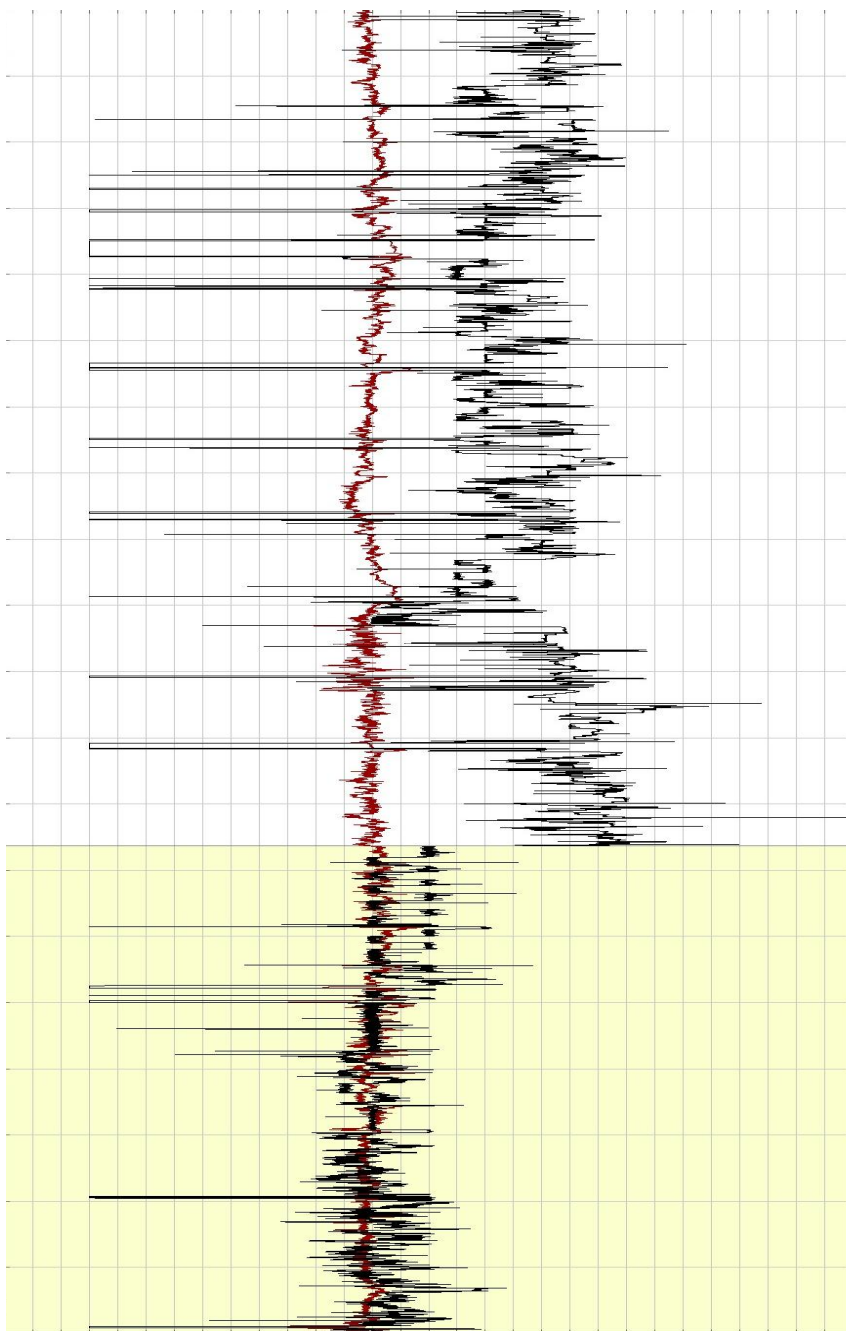
Lopputuloksena päätettiin vähentää vetyperoksidi annos kaikilla sellulajeilla  $X$  ki-  
loon tuotettua sellutonna kohden. Vähennyksen synnyttämä kemikaalisäästö verrat-  
tuna ennen seisakkia oleviin kemikaaliannostuksiin on  $(X \text{ kg/ADt} - X \text{ kg/ADt})$ . Vä-  
hennyksestä tuleva säästö on vuositasolla  $X \text{ kg}$  vetyperoksidia, jos oletetaan tehtaan

vuosituotannoksi X ADt. Rahallisesti tämä merkitsisi vuositasolla noin X € säästöä kemikaalikustannuksissa.

## 6.2 pH muutoksia

EOP-vaiheen jättö pH:ta laskettiin  $Y \rightarrow Y$ , jotta saataisiin minimoitua alkalin pääseminen seuraavaan vaiheeseen ja tätä kautta helpotettua D<sub>1</sub>-vaiheen pH:n säätöä. EOP:n jättö-pH:n laskeminen antoi myös mahdollisuuden alkaliannosrajojen muuttamiseen, minimiannos ennen muutosta oli X – X kg/ADt lajista riippuen ja annostus laskettiin X kg/ADt kaikilla lajeilla. Minimiannostuksen muuttaminen helpotti pitämään vaiheen jättö pH:n halutulla tasolla. Alkalin annostus EOP-vaiheeseen on laskenut huomattavasti, verrattaessa sen kulutusta ennen seisokkia olevaan kulutukseen. Ennen seisokkia kulutus oli X – X kg/ADt ja nyt se on X – X kg/ADt. Keskimääräisesti alkalin kulutus vaiheessa on vähentynyt noin 25% kg/ADt, mikä tarkoittaisi noin X kilogramman kemikaalisäästöä. Rahallisesti säästöä kertyisi vuositasolla noin X €.

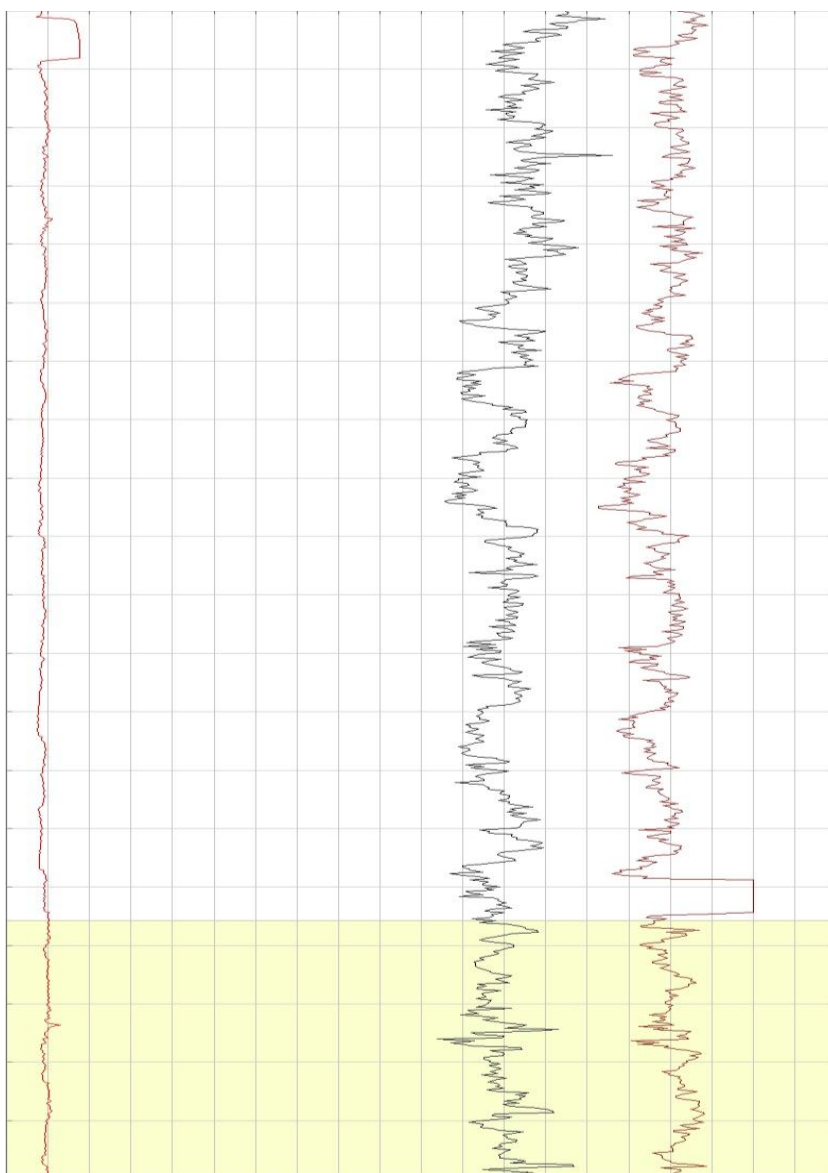
Kuvasta 8 havaitaan vuosihuoltoseisokin ja kemikaaliannostelun minimi- sekä maksimirajan uudelleen määrittämisen vaikutus natriumhydroksidin kulutukseen. Kuvassa punainen on EOP-vaiheen likainen suodos ja musta NaOH EOP-vaiheeseen.



Kuva 8. EOP-vaiheen NaOH kulutus

Näin isoon kemikaalikulutuksen tippumiseen vaikuttaa seisokissa pestyt pesurit, joiden pesuteho on huomattavasti paremmalla tasolla kuin ennen seisokkia. Trendeistä pystyy havaitsemaan helposti huomattavan kemikaalikulutuksen vähenemisen heti seisokin jälkeen. Oletettavasti alkalin kulutus tulee näistä lukemista nousemaan ennen seuraavaa seisokkia, kun pesurit alkaa likaantua ja pesuteho sitä kautta heikkenemään.

D<sub>1</sub>-vaiheessa lähdettiin myös muuttamaan vaiheen pH tavoitteita ja tätä kautta parantaa vaiheen vaaleuden tuottokykyä sekä saada mahdollisia kemikaalisäästöjä paremman vaalentumisen johdosta. Ensimmäiseksi vaiheen jättö-pH nostettiin maltillisesti  $Y \rightarrow Y$ , mutta näin pienellä pH:n muutoksella ei ollut vaikutusta vaiheen jälkeisessä vaaleudessa. Tämän jälkeen vaiheen syöttö-pH:ta nostettiin  $Y \rightarrow Y$ , jonka jälkeen havaittiin pientä nousua vaiheen jälkeisessä vaaleudessa huolimatta siitä, että vaiheen syöttövaaleus oli vähän alentunut. Trendeistä näyttää siltä, että D<sub>1</sub>-vaihe tuottaa nyt paremmin vaaleutta kuin pitkiin aikoihin ja pienemmillä klooridioksidi annoksilla.



Kuva 9. D<sub>1</sub>-vaiheen syöttö pH:n vaikutus vaaleuteen



Kuvasta 9 näkee D<sub>1</sub>-vaiheen vaaleuden tuoton nousseen tasollisesti syöttö pH:n nostamisen jälkeen. Kuvassa tummanpunainen on P-vaiheen syöttövaaleus, musta on D<sub>1</sub>-vaiheen syöttövaaleus ja punainen on D<sub>1</sub>-vaiheen syöttö-pH.

Vaiheen pH säätöön otettu NaOH säätämään pH:ta, koska pelkällä klooridioksidilla pH olisi huomattavasti alhaisempi kuin asetetut rajat. Myös pienemmällä tuotannolla vaiheen pH laskee erittäin alhaiseksi ja mahdollisesti haittaa vaiheen vaaleuden tuottoa. NaOH:n annostelulla saadaan vältettyä pH:n ajautuminen liian alhaiselle tasolle jos ajetaan matalammalla tuotantotasolla, tämä helpottaa myös suuremmalla tuotannolla pitämään pH:n tasaisempana. Tämä tietysti lisää NaOH:n kulutusta valkaisuissa jonkin verran.

### 6.3 D<sub>1</sub>-vaiheen optimointia

D<sub>1</sub>-vaiheen jätövaaleutta lähdettiin laskemaan, koska valkaisuun viimeinen vaihe eli P-vaihe toimi minimi kemikaaliannoksilla ja massa vaaleni helposti ylivaaleaksi. Jätövaaleutta laskettiin X vaaleusyksikköä kerrallaan kaikilla lajeilla. Jätövaaleustasot olivat ennen niiden laskemista RMA 88 X ja RMA 90 X. Jätövaaleuden tavoitteiden laskemista jatkettiin kunnes P-vaiheen kemikaaliannostus saatiin nousemaan pois minimirajalta ja alkoi näin säätää loppuvaaleutta. Jätövaaleuden tavoitteet jätettiin RMA 88 X ja RMA 90 X.

D<sub>1</sub>-vaiheen klooridioksidin maksimi annostusta pienennettiin kaikilla lajeilla ensiksi X kg/ADt → X kg/ADt. Jonka jälkeen vielä RMA 88 lajilla maksimi annostusta vähennettiin X kg/ADt → X kg/ADt. Maksimiannostus rajan laskemisella pyrittiin pienentämään kemikaalin kulutusta ja tätä kautta myös vähentää ylimääräisen klooridioksidin annostelua vaiheeseen. Annostuksen muuttamisen jälkeen ei ole havaittavissa notkahdusta vaiheen vaaleuden tuotto kyvyssä huolimatta siitä, että vaiheen tulovaaleus on tasollisesti alentunut valkaisuun tulokapan nostamisen jälkeen. On hyvin mahdollista, että ennen annostuksien muuttamista vaiheeseen on annosteltu klooridioksidia turhan isoja määriä, koska jo pienempikin määrä klooridioksidia valkaisee massan vaiheelle asetettuun vaaleustavoitteeseen.

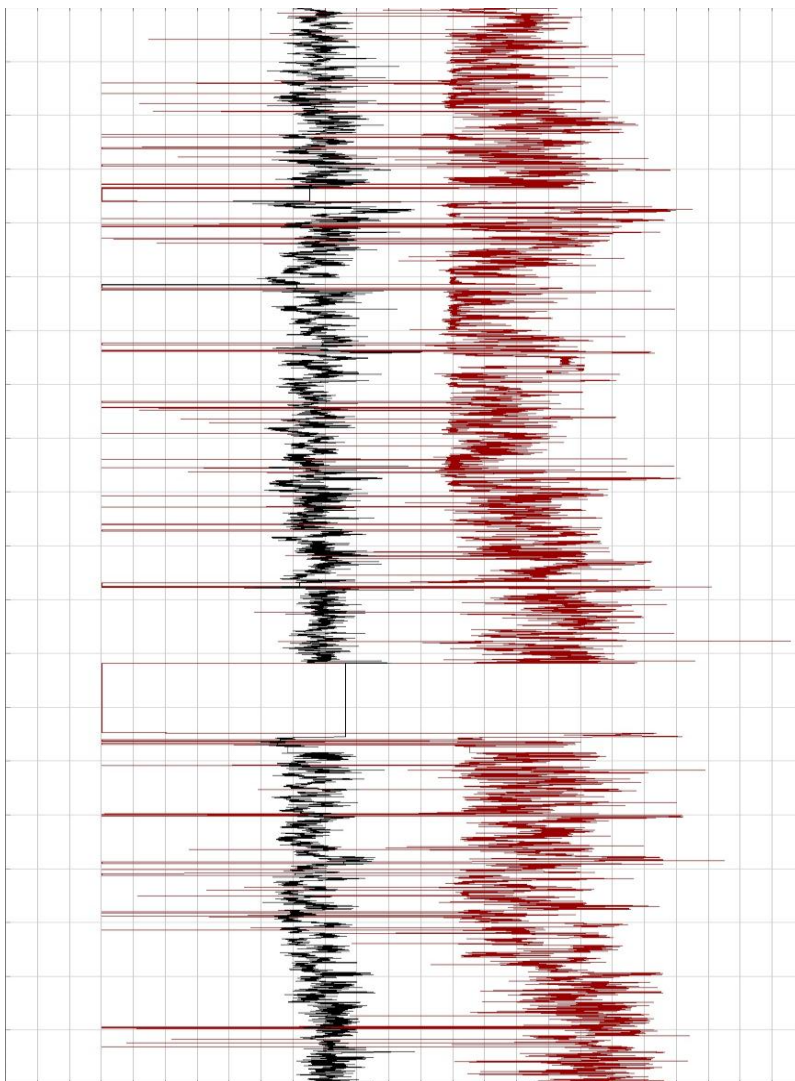
Maksimiannostuksen muutoksella aikaansaatu kemikaali säästö on noin 3 – 8 %, mikä vastaa klooridioksidina noin  $X - X \text{ kg}_{\text{ClO}_2}/\text{ADt}$ . Vuositasolla säästöä kertyisi klooridioksidin kulutuksessa vähintään noin  $X \text{ kg}$  ja rahallisesti säästöt olisivat noin  $X \text{ €}$ .

#### 6.4 Valkaisun tulokapan nosto

Valkaisuun tulevan massan kappalukua nostettiin RMA 90 lajilla  $X \rightarrow X$  ja RMA 88 lajilla kappa luku on  $X$  joka pidettiin ennallaan.

Valkaisun tulokapan nosto näkyi heti  $D_0$ -vaiheen klooridioksidi kulutuksessa. Kulutus nousi kapan nostamisen jälkeen korkeammalle tasolle kuin mitä se on vuoden alusta ollut. Klooridioksidin kulutus oli  $X - X \text{ akg}/\text{ADt}$  ennen kapan nostamista, nostamisen jälkeen klooridioksidin kulutus kohosi  $X - X \text{ akg}/\text{ADt}$ . Kulutus nousi 10 – 14 %, tämä vastaa klooridioksidiksi muutettuna  $X - X \text{ kg}_{\text{ClO}_2}/\text{ADt}$ . Vuosi tasolla tämä tarkoittaa klooridioksidin kulutuksessa noin  $X \text{ kg}$  lisäyksen ja rahallisesti kemikaalikulutukset lisääntyivät vuodessa klooridioksidin osalta noin  $X \text{ €}$ . Toisaalta kapan nostamisella saavutetaan säästöä puun kulutuksessa, koska valkaisussa käytettävät kemikaalit ovat paljon selektiivisempiä ligniinin suhteen kuin keitossa ja happidelignifioinnissa käytettävät kemikaalit. Saadulla puun säästöllä pitäisi saada kompensoitua klooridioksidin kulutuksesta aiheutuvia kemikaalikustannuksien nousua. Kapan nostaminen helpottaa myös soodakattilan toimintaa, koska talteenottoon menevien pesuliemien mukana kulkeutuu vähemmän orgaanista ainetta poltettavaksi.

Kuvasta 10 havaitsee klooridioksidin kulutuksen nousun kun valkaisun tulokappaa nostettiin. Kuvassa punainen on klooridioksidi  $D_0$ -vaiheeseen ja musta on  $D_0$ -vaiheen syöttökappa.



Kuva 10. Valkaisun tulokapan nostamisen vaikutus  $D_0$ -vaiheen klooridioksidin kulutukseen

Kappatason nousu nähdään myös välikapassa, joka on tasollisesti alkanut nousemaan hieman korkeammalle tasolle, mutta ei vielä aiheuta ongelmia loppuvalkaisussa vaa-leuden tuottamisen kannalta.

### 6.5 Sakeus ja COD näytteet

Optimointijakson aikana haettiin alkuvalkaisun pesureilta COD näytteitä pesurilta tulevasta massasta sekä sakeusnäytteet alkuvalkaisun pesurien syötöistä, että EOP-vaiheen syötöstä, jotta saataisiin vähän käsitystä pesurien pesutehokkuudesta ja vai-heiden sakeuksista kovemalla tuotannolla. COD määrittämisen avulla saadaan myös

selville pesurin rummulle muodostuvan massakakun sakeus. Sakeuksien ja COD näytteiden tulokset on esitetty alla olevissa taulukoissa.

Taulukko 5. Sakeus tulokset 5.11 RMA 88

Vaihe	Tuotanto [ADt/d]	Sakeus
<b>D<sub>0</sub> pesurin syöttö</b>	X	X
<b>P<sub>1</sub> pesurin syöttö</b>	X	X

Taulukko 6. Sakeus tulokset 7.11 RMA 90

Vaihe	Tuotanto [ADt/d]	Sakeus
<b>D<sub>0</sub> pesurin syöttö</b>	X	X
<b>Eop-vaiheen syöttö</b>	X	X

Taulukko 7. COD tulokset 19.11 RMA 90

Vaihe	Tuotanto [ADt/d]	COD [g/kg]	Sakeus
<b>D<sub>0</sub> pesuri</b>	X	X	X
<b>P<sub>1</sub> pesuri</b>	X	X	X

Taulukko 8. COD tulokset 20.11 RMA 90

Vaihe	Tuotanto [ADt/d]	COD [g/kg]	Sakeus
<b>D<sub>0</sub> pesuri</b>	X	X	X
<b>P<sub>1</sub> pesuri</b>	X	X	X

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tehdä kemikaalioptimointia valkaisuun, koska edellisestä optimoinnista oli vierähtänyt jo jonkin aikaa ja tuotantotaso nousut myös huomattavasti edellisen optimoinnin ajoista. Näin ollen oletuksena oli että valkaisuun annosteltaisiin liian suuria määriä kemikaaleja joka nostaa valkaisun kustannuksia.

Tehtaan vuosihuoltoseisokki oli syksyllä vähän opinnäytetyöni aloittamisen jälkeen ja seisokissa saadut positiiviset vaikutukset nähtiin heti tehtaan käynnistyttyä. EOP-vaiheen peroksidiannos muutoksella saatiin aikaiseksi noin 12 % peroksidisäästö. Pesureiden pesemisellä saatiin kemikaalikulutusta laskettua huomattavasti varsinkin EOP-vaiheessa. Lisäksi pH:n säätämiseen käytetystä rikkihaposta pystyttiin myös luopumaan. Tästä päätellen pesureiden peseminen kannattaa suorittaa jokaisessa vuosihuoltoseisokissa. Peseminen ja kemikaaliannostelun minimi sekä maksimirajojen uudelleen määrittäminen toi kemikaali säästöä EOP-vaiheessa 20 – 25 % NaOH:n osalta.

Tuloksista päätellen olisi hyvä seurailta pesureiden pesutehokkuuksia esimerkiksi hakemalla pesureiden rummuilta massanäytteitä ja tehdä niistä COD analyysi. Tällä saataisiin kerättyä myös tietoa pesureiden toimivuudesta eri tuotantovauhdeilla ja olosuhteilla. Tätä tietoa voisi mahdollisesti myös hyödyntää pesureiden pesujen optimoimisessa ja sitä kautta saada mahdollista säästöä jätevesipäästöihin.

Valkaisun ylätasoa säätämistä olisi hyvä tehdä nyt näin seisokin ja muiden prosessimuuttajien muuttamisen jälkeen. Loppuvalkaisun osalta ylätasoa säädöissä tuntuisi olevan pientä viilaamista, koska välillä säätö näyttäisi reagoivan hitaasti vaaleuden muutokseen ja näin ollen saattaa aiheuttaa ongelmia massan loppuvaaleuden kanssa.

## LÄHTEET

1. Metsä Fibre Oy:n www-sivut 2014. Viitattu 19.9.2014. Saatavissa: <http://www.metsafibre.fi/Yritys/Mets%c3%a4-Fibre-lyhyesti/Pages/Default.aspx>
2. Metsä Fibre Oy:n www-sivut 2014. Viitattu 19.9.2014. Saatavissa: <http://www.metsafibre.fi/Yritys/Historia/Pages/Default.aspx>
3. Metsä Fibre Oy:n www-sivut 2014. Viitattu 19.9.2014. Saatavissa: <http://www.metsafibre.fi/Yritys/Omistusrakenne/Pages/Default.aspx>
4. Metsä Fibre Oy:n www-sivut 2014. Viitattu 19.9.2014. Saatavissa: <http://www.metsafibre.fi/Yritys/Tuotantolaitokset/Pages/rauma.aspx>
5. Metsä Fibre Oy:n www-sivut 2014. Viitattu 19.9.2014. Saatavissa: <http://www.metsafibre.fi/Yritys/MitaSelluOn/Pages/Default.aspx>
6. KnowPulp v.12.0, Metsä Fibren intranet
7. Isotalo, K. 1996. Puu- ja sellukemia. 2. Opetushallitus.
8. Seppälä, J. M., Klemetti, U., Kortelainen, V.-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H. & Sironen, R. 2005. Paperimassan valmistus. 2-3. Saarijärvi: Gummerus.
9. Vuorinen, T. 2008. Kemiällisen metsäteollisuuden tulevaisuus. Ylä-Pirkanmaa. Päättäjien Metsäakatemia. Viitattu 8.10.2014. [http://www.smy.fi/smy/Materiaalitdeve.nsf/allbyid/D1FE63CC843A684BC22574E100459236/\\$file/PMA25-TapaniVuorinen.pdf](http://www.smy.fi/smy/Materiaalitdeve.nsf/allbyid/D1FE63CC843A684BC22574E100459236/$file/PMA25-TapaniVuorinen.pdf)
10. Kovasin, K. 2014. Valkaisu koulutus. Luento Metsä Fibre Rauman tehtaan massatehtaan koulutuksessa. 14.10.2014

## LIITELUETTELO

Liite 1: Vetyperoksidin koeajosuunnitelma

Liite 2: D<sub>1</sub>-vaiheen klooridioksidin kulutus ennen seisokkia

Liite 3: D<sub>1</sub>-vaiheen klooridioksidin kulutus seisokin jälkeen

Liite 4: Massan vaaleneminen vuoden alusta

Poistettu



D<sub>1</sub>-vaiheen klooridioksidin kulutus ennen seisakkia (Poistettu)

D<sub>1</sub>-vaiheen klooridioksidin kulutus seisakin jälkeen (Poistettu)

Massan vaaleneminen vuoden alusta. (Poistettu)