

Saimaan ammattikorkeakoulu
Tekniikka, Lappeenranta
Prosessitekniikan koulutusohjelma

Tommi Kalinainen

Happivaiheen koeajon suunnittelu

Opinnäytetyö 2015

Tiivistelmä

Tommi Kalinainen

Happivaiheen koeajo suunnittelu, 57 sivua

Saimaan ammattikorkeakoulu

Tekniikka, Lappeenranta

Prosessitekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö 2015

Ohjaaja: yliopettaja Pasi Rajala, Saimaan ammattikorkeakoulu

Tässä opinnäytetyössä suunnitellaan koeajoja sellutehtaan happivaihetta varten. Työssä käsitellään sellunvalmistusta, puun ominaisuuksia ja vaikutuksia sellun valmistukseen, kuitulinjan eri osia ja niiden toimintaa keskittyen happivaiheen toimintaan. Tarkoituksena oli keskittyä happivaiheen eri tekijöiden vaikutuksiin sellun valmistuksessa.

Työn loppuosassa suunniteltiin koeajoja, joilla tutkitaan happivaiheen alkalijakosuhteen ja happivaiheen lämpötilan vaikutusta sellumassan laatuun. Työssä käydään läpi koeajoissa huomioitavat tekijät ja mahdolliset ongelmia aiheuttavat tekijät. Koeajoja ei tämän työn puitteissa toteutettu, mutta työn lopuksi on selvitetty, kuinka mahdollisia tuloksia tulisi tulkita.

Asiasanat: sellu, sellutehdas, happivaihe, happidelignifikointi, kappareduktio, ligniini, koeajo

Abstract

Tommi Kalinainen

Oxygen delignification trial run design, 57 pages

Saimaa University of Applied Sciences

Technology Lappeenranta

Process Technology

Bachelor's Thesis 2015

Instructor: Dr. Pasi Rajala, Principle Lecturer, Saimaa UAS

The purpose of this study was to create trial runs that could be used in the optimization of oxygen delignification stage at pulp mill. The first part describes pulp production and variables that affect it. The Study focuses on fiberline operations with the main focus on oxygen delignification stage. Theory of kappa number was also familiarized in this study.

The second part of this study focuses on designing trial runs for oxygen delignification stage. The Study describes the important variables that need to be observed during tests. At the end there is a description on what kind of results can be expected and how to interpret them. Trial runs could not be done during this study. The main focus was on designing them.

Keywords: pulp, pulp mill, oxygen delignification, kappa reduction, lignin, trial run

Sisällys

1 Johdanto	6
2 Sellu	7
2.1 Sellumassa.....	7
2.2 Sellun valmistus	7
2.3 Sellunvalmistuksen historia	9
3 Puun rakenne	10
3.1 Puun koostumus.....	10
3.2 Soluseinän rakenne.....	11
3.3 Selluloosa.....	13
3.4 Hemiselluloosa	14
3.5 Ligniini	14
3.6 Uuteaineet	15
4 Kuitulinja.....	16
4.1 Sulfaattikeitto.....	16
4.2 Pesu	18
4.3 Happivaihe	19
4.4 Lajittelu	20
4.5 Valkaisu.....	23
5 Kappa.....	25
5.1 Kappaluku	25
5.2 Kappaluvun mittaus	26
5.3 OPTI kappa-mittaus	27
5.4 Kappaluvun hyödyt	28
6 Happivaihe	29
6.1 Yleistä.....	29
6.2 Happivaiheen kemia	31
6.3 Happivaiheen selektiivisyys.....	33
6.4 Prosessiolosuhteet	35
6.5 Valkolipeän hapetus	36
6.6 Laitteisto	38
6.7 Toimintaan vaikuttavat tekijät	41
6.8 Prosessinohjaus	42
6.9 Happivaiheen toiminnan optimointi.....	43
7 Happivaiheen koeajot.....	44
7.1 Työn taustaa.....	44

7.2 Happivaiheen säädöt.....	45
7.3 Suoritettavat analyysit ja mittaukset	46
7.4 Referenssinäytteet	47
7.5 Koeajot	48
7.6 Varmistuskoeajot.....	52
7.7 Minkälaisia tuloksia koeajoilta voidaan odottaa?	52
8. Yhteenveto	55
Kuvat.....	56
Taulukot	56
Lähteet	56

1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on luoda koeajosuunnitelmat, joilla voidaan tutkia sellutehtaan happivaiheen kemikaalijakosuhteen ja lämpötilan vaikutusta sellumassan laatuun. Näitä tekijöitä tutkimalla pyritään määrittämään, voidaanko happivaiheentoimintaa tehostaa. Tehostaminen voi tarkoittaa pienempiä käyttökustannuksia alentuneen kemikaalikulutuksen takia tai tehostunutta kappa-reduktiota. Tämä on erityisen tärkeää, koska sellutehtaat tulevat kasvamaan tulevaisuudessa, jolloin toiminnan optimointi ja kustannusten minimointi on avainasemassa.

Työssä käsitellään aluksi sellunvalmistusta yleisesti ja siihen liittyviä tekijöitä, kuten puunkoostumusta ja eri tekijöiden vaikutusta massaan. Tämän jälkeen työssä käsitellään lyhyesti sellutehtaan kuitulinjan toiminta. Jokainen osasto käydään läpi ja niiden välisiä vuorovaikutuksia ja vaikutusta massan laatuun käsitellään. Kuitulinjan jälkeen työssä käsitellään kappa lukua ja sen mittaamista. Kappaluku kuvaa ligniinin määrää massassa, minkä takia sen mittaaminen on keskeisessä osassa sellunvalmistuksessa.

Kappaluvun mittauksen jälkeen työssä keskitytään happivaiheen toimintaan. Työssä käydään läpi happivaiheen kemiaa ja eri kemikaalien vaikutusta massaan, vallitsevia prosessi olosuhteita ja laiteratkaisuja. Happivaiheen toiminnanohjaus ja toiminnan tehostaminen käydään myös läpi.

Viimeisenä työssä luodaan koeajosarjat, joiden avulla tutkittavia muuttujien vaikutusta voidaan seurata. Koeajoja suunniteltaessa kuvaan tarvittavat säädöt ja tulosten kannalta tärkeät mitattavat muuttujat. Lopuksi kuvataan kuinka koeajojen tuloksia voitaisiin tulkita ja minkälaisia toimenpiteitä niiden pohjalta on mahdollista tehdä. Koeajoja ei tämän työn puitteissa toteutettu.

2 Sellu

2.1 Sellumassa

Sellumassa on pääasiassa selluloosasta ja hemiselluloosasta koostuva paperimassaa. Sellu sisältää aina jonkin verran epäpuhtauksia kuten uuteaineita ja ligniiniä. Massa valmistetaan keittämällä puuraaka-ainetta kemikaalien avulla. Yleisin valmistus menetelmä on niin sanottu sulfaattimenetelmä. Keittäminen on tarpeen, jotta suurin osa side- ja liima-aineista saadaan poistettua. Keiton aikana puunkuidut irtoavat toisistaan, kun niitä yhdistävät sideaineet liukenevat kemikaalien ja lämmön vaikutuksesta. (Seppälä 2001, 73.)

Sellua nimitetään valmistusprosessin takia kemialliseksi massaksi. Puunkuiduista valmistettu sellumassa on paperin- ja kartonginvalmistuksen tärkeä raaka-aine. Sellun valmistuksessa voidaan käyttää niin havu- kuin lehtipuita. Havu- ja lehtipuista valmistetut sellumassat eroavat toisistaan kuidun pituudeltaan, minkä takia niiden ominaisuuksissa on eroja, mikä johtaa eri käyttötarkoituksiin. Esimerkiksi havupuiden pitkä kuituista sellumassaa voidaan hyödyntää armeerausmassana, jolla voidaan parantaa paperin lujuutta. Sellun valmistuksen raaka-aineena voidaan käyttää esimerkiksi harvennuspuuta tai tukkipuun korjaamisen yhteydessä syntyvää jätepuuta. Nämä jatkojalostetaan hakkeeksi tai puruksi, jota voidaan käyttää sellumassan raaka-aineena. (Metso 2014.)

2.2 Sellun valmistus

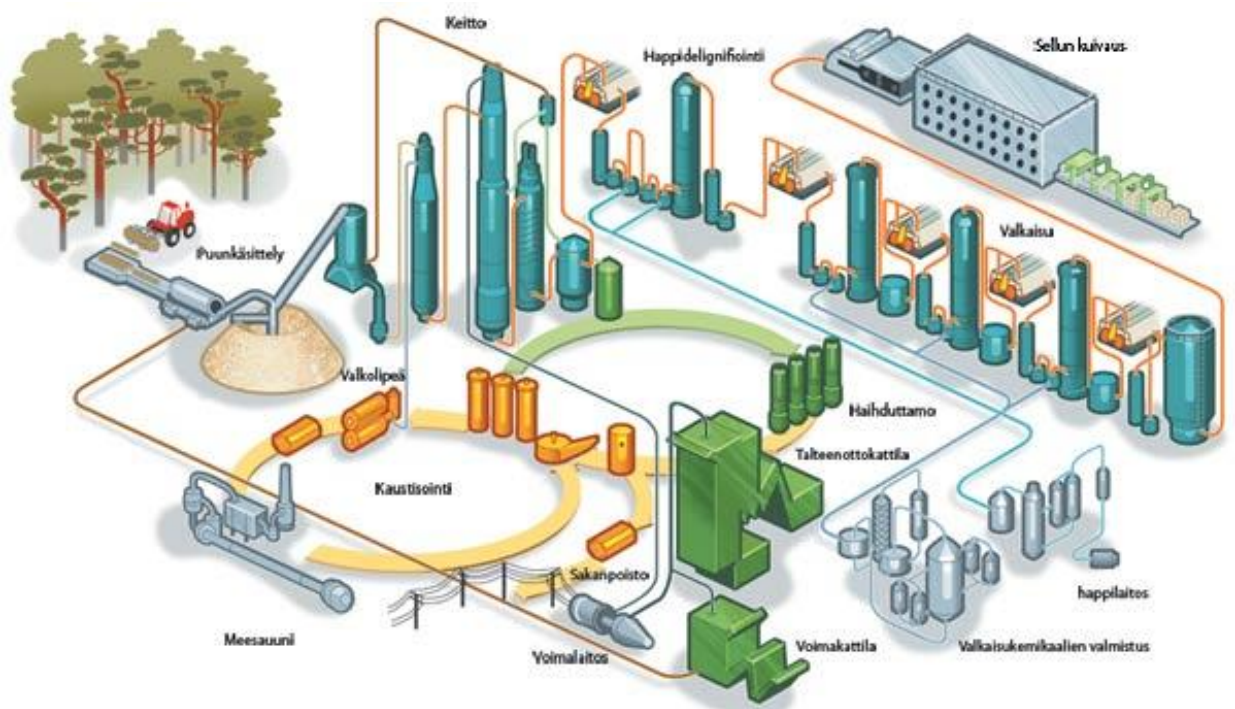
Sellun valmistus alkaa kuorimalla puut kuorimarummussa. Kuorittu puu haketaan, jonka jälkeen hake seulotaan. Seulonnassa väärän kokoiset hakepalaset ja muut hakkeenjoukkoon kuulumattomat kappaleet, kuten tikut, poistetaan. Seulottu hake ohjataan suureen keittimeen, jossa se keitetään keittokemikaalien avulla. Sulfaattimenetelmällä käytettävä keittokemikaali on valkolipeä. (Seppälä ym. 2001, 73.)

Keittovaiheen jälkeen massa pestään ja siitä pyritään erottamaan oksat ja roskat kuitujen joukosta. Keiton jälkeen massa on väriltään ruskeaa. Sellumassa voidaan valkaista käyttämällä eri valkaisukemikaaleja, kuten happea, otsonia, klooridioksidia tai vetyperoksidia. Useimmiten useita näistä käytetään peräkkäi-

sissä vaiheissa. Valkaisun jälkeen massa kuivataan ja paalataan. Sellua ei välttämättä aina valkaista vaan valkaisuamatonta sellua voidaan käyttää valkaisuamattoman paperin valmistukseen. (Metso 2014.)

Sellumassan valmistuksessa syntyvän keittoliemen eli mustalipeän talteenotto ja käyttö on tärkeä osa sellun valmistusprosessia. Puolet sellun valmistukseen käytettävästä puuraaka-aineesta hyödynnetään sellukuituina. Toinen puoli poltetaan mustalipeän kanssa soodakattilassa. Polttamalla jätekuidut ja mustalipeä tuotetaan sähköä ja lämpöenergiaa. (Metso 2014.)

Sellutehdas, kuva 1. voidaankin jakaa kahteen osaan kuitulinjaan ja talteenotto-
linjaan. Talteenottolinjalla energiantuotannon lisäksi, pyritään ottamaan talteen keittokemikaaleja uudelleenkäyttöä varten. Sellun valmistus tuottaa enemmän energiaa kuin kuluttaa. Sellutehtaan tuottama ylimääräinen energia myydäänkin yleensä energiemarkkinoille. (Metso 2014.)



Kuva 1. Sellutehtaan yleiskuva (Metso 2014.)

2.3 Sellunvalmistuksen historia

Paperin pääraaka-aineena käytettiin 1800-luvun olkisellua. Paperin käytön kasvaessa kuitumassan saatavuudessa alkoi esiintyä ongelmia kasvavan kysynnän vuoksi. Englantilainen Watt ja amerikkalainen Burgess kehittivät 1850-luvulla puuraaka-aineelle soveltuvan sellunvalmistustavan, jossa käytettiin lipeäliuosta ja aiempaa korkeampaa keittolämpötilaa. Tätä menetelmää kutsutaan soodamenetelmäksi. Ensimmäinen soodasellutehdas käynnistettiin USA:ssa v. 1860, Englannissa v. 1866, Ruotsissa v. 1871 ja Suomessa v. 1875. Soodamenetelmän ongelmana oli käytettävän täydennyskemikaalin, natriumkarbonaatin korkea hinta. (Putkonen 1997,92-93.)

Jo hieman aiemmin amerikkalainen Benjamin Tilghman oli julkaissut tutkimuksensa happaman kalsiumsulfiitin käytöstä sellun valmistuksessa. Sulfiittiprosessin syntymävuotena pidetään vuotta 1857. Ensimmäinen sulfiittitehdas käynnistyi Ruotsiin vuonna 1874, myöhemmin Suomeen 1880-luvun puolivälissä. (Putkonen 1997,92-93.)

Pientääkseen kemikaalikustannuksia saksalainen G. F. Dahl tutki natriumsulfaatin käyttömahdollisuutta soodaprosessissa 1870-luvulla. Keittoliuokseen muodostui silloin natriumhydroksidin ohella toiseksi aktiiviseksi kemikaaliksi natriumsulfidia, mikä johti suurempaan massasaantoon, nopeampaan keittovaiheeseen sekä parempiin massan lujuusominaisuuksiin. Tätä uutta sellumassaa alettiin nimittää kraft-massaksi ja prosessia sen täydennyskemikaalin, natriumsulfaatin (Na_2SO_4 , mukaisesti sulfaattiprosessiksi. (Aalto 1983,21-22.)

Sulfaattimenetelmä on ollut suosituin sellunvalmistus menetelmä 1940-luvulta alkaen. Kaikki Suomessa toimivat sellutehtaat käyttävät sulfaattimenetelmää. Suomen viimeinen sulfiittimenetelmää käyttänyt tehdas suljettiin Raumalla 1991. Suomessa toimii tällä hetkellä 19 sellutehdasta. (Ahtiainen 2008.)

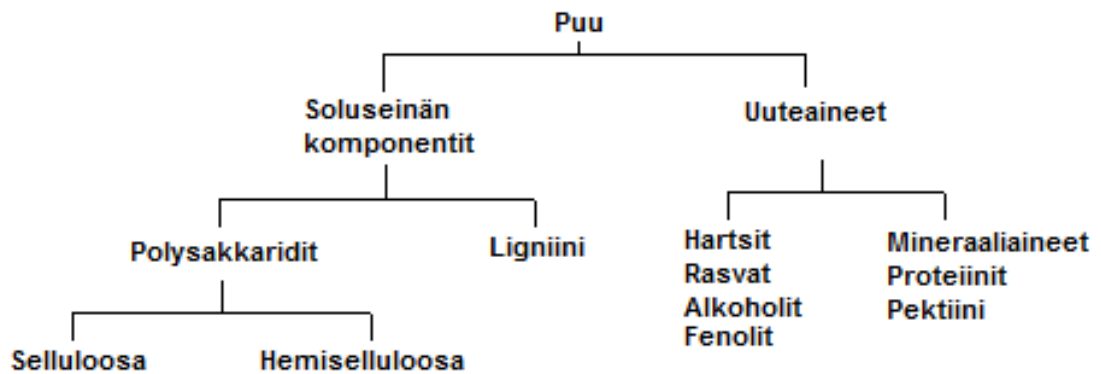
3 Puun rakenne

3.1 Puun koostumus

Puu muodostuu erilaisista pitkulaisista soluista, joilla kullakin on omat tehtävänsä puun rakenteessa. Solut ovat yhteydessä toisiinsa huokosten avulla, muodostaen näin puun kiinteän rakenteen. Puun solut pyrkivät muodostamaan solukkoja samanlaisten solujen kanssa. Solukot vastaavat esimerkiksi puun rungon tukemisesta, nesteiden kuljettamisesta ja sokereiden varastoinnista. Suurin osa soluista on sijoittunut pitkittäissuuntaisesti. Poikkeuksena ovat ydinsäteiden solut, jotka ovat sijoittuneet poikkisuuntaisesti. Näiden solujen tehtävänä on kuljettaa ravinteita puun poikkisuunnassa. (Sixta 2006, 21-22.)

Puun poikkileikkauksesta voidaan erottaa selvästi eri osia. Keskellä puuta on ydin, joka erottuu tummana osana poikkileikkauksessa. Ytimen ympärillä on puuaines. Puuaines voidaan jakaa sydänpuuksi ja pintapuuksi. Sydänpuu on pintapuuta tummempi kerros ytimen ympärillä. Sydänpuu koostuu kuolleesta solukosta ja sen tummempi väri johtuu alhaisemmasta kosteuspitoisuudesta. Pintapuuta on elävästä solukosta koostuva kerros, jonka tehtävänä on kuljettaa vettä ja ravinteita puun muihin osiin. Pintapuuta on se kerros, josta puu kasvaa. (Kärkkäinen 2003,15.)

Pintapuun ympärillä on ohut jälsikerros. Jälsikerros on vain yhden solurivin paksuinen kerros, joka koostuu jakautumiskykyisistä soluista. Näistä soluista muodostuvat pintapuuta ja nila. Jälsikerroksen jälkeen on kuori, joka koostuu sisemmästä jälsikerroksesta ja ulommasta kaarnasta. Nila kuljettaa lehdissä yhteyttämisessä syntyvät sokerit ja tärkkelyksen kohti juuria. Kuoren tehtävänä on estää puun kuivuminen ja suojata puuta tuholaisilta. Talvella kuori toimii tehokkaana lämmöneristeenä. Puun koostumusta on esitetty.(Isotalo 1996,14.)



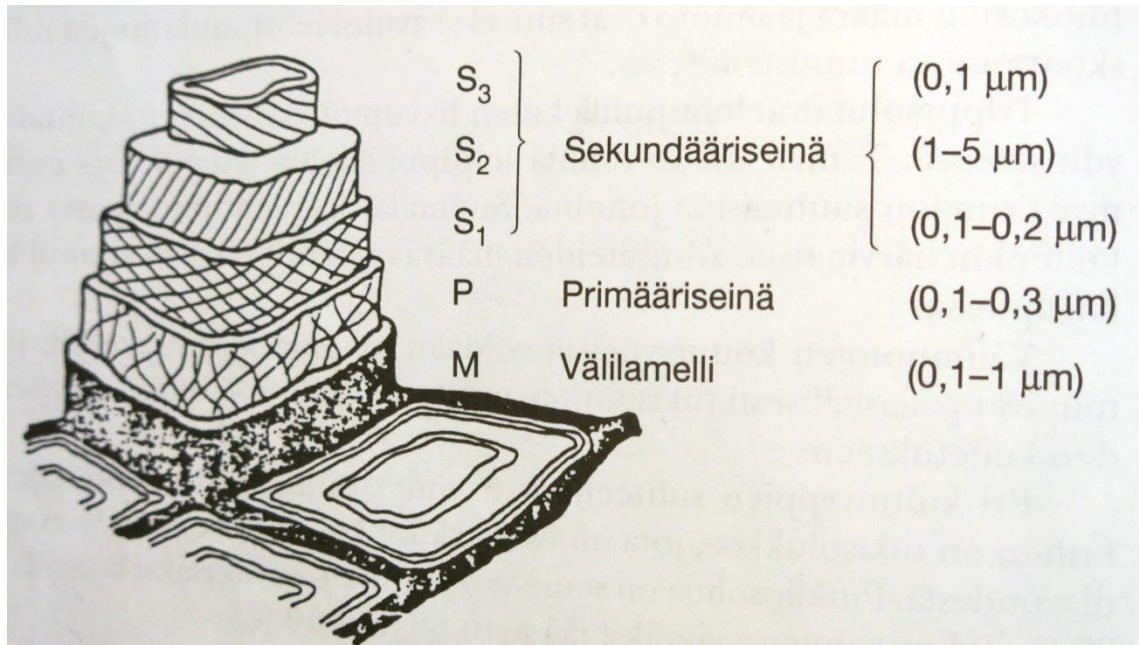
Kuva 2. Puuaineen koostumus(Isotalo1996,29.)

Puun kuiva-aine koostuu puupolymeereistä (Kuva 2.). Näitä puun rakenteellisia komponentteja ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Polymeerien lisäksi puussa on lisäksi uuteaineita pieniä määriä. Elävässä puussa on vettä noin 40-50 % puun massasta. Puunrakenteen koostumus vaihtelee puulajeittain. Koivun ja männyn koostumuksen eroja näkyy. (Isotalo 1996,14.)

3.2 Soluseinän rakenne

Puun kuitujen soluseinät muodostuvat selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Selluloosa muodostaa tukirakenteen, joka on solun runko, johon muut yhdisteet pystyvät kiinnittymään. Selluloosa koostuu ketjumaisista molekyyleistä. Jokaisessa selluloosamolekyylissä on keskimäärin 10000 glukoosiyksikköä. Selluloosarungon rakenteen pienin yksikkö on alkeisfibrilli, joka koostuu noin 40 samansuuntaisesta selluloosamolekyylistä. (Sixta 2006, 21-22.)

Soluseinän rakenteesta voidaan erottaa eri kerroksia, kuten kuvassa 3. Kerroksia ulkoa sisäänpäin mentäessä ovat välilamelli, primääriseinä, kolme sekundääriseinän kerrosta ja kyhmykerros.



Kuva 3. Kaavio soluseinän rakenteesta. (Isotalo 1996,22.)

Välilamelli ei varsinaisesti kuulu soluseinään vaan sen tehtävänä on liittää kuidut toisiinsa. Välilamelli on muodostuessaan pektiiniä, mutta solun eläessä se muuntuu kemiallisesti ligniiniksi. Primääriseinä on solun ulkokuori. Se on hyvin ohut kerros, joka muodostuu ligniinistä ja amorfisesta hemiselluloosasta. Selluloosan primääriseinässä on vain pieniä määriä. Paperin valmistusta varten kuituja jauhetaan, mikä johtaa primääriseinän irtoamiseen. (Kärkkäinen 2003, 95-96.)

Sekundääriseinä koostuu kolmesta kerroksesta S1, S2 ja S3. Uloin(S1) ja sisin(S3) ovat primääriseinän kaltaisia ohuita kerroksia. Uloin kerros irtoaa yleensä jauhatuksessa, muodostaen suotautumisvastusta lisäävää hienoainesta. Keskikerros(S2) on puolestaan hyvin paksu kaikkiin muihin kerroksiin nähden. Sekundääriseinän keskiosa on kuidun tärkein osa, koska siinä sijaitsee suurin osa selluloosasta. Tämän kerroksen sisäinen ja ulkoinen fibrilloituminen jauhatuksessa, pitkälti määrittää kuidun paperitekniset ominaisuudet. (Kärkkäinen 2003,96-98.)

3.3 Selluloosa

Puun hiilihydraatit koostuvat pääasiassa selluloosasta. Selluloosa sijaitsee puun solurakenteessa sekundäärisseinän keskikerroksessa (S2). Selluloosa on rakenteeltaan lineaarinen polysakkaridi. Se koostuu pääasiassa monosakkarideista, kuten glukoosianhydrideistä ($C_6H_{10}O_5$), jotka ovat liittyneet toisiinsa. (Isotalo 1996, 29.)

Selluloosa on kaikkein yleisin luonnossa esiintyvistä polymeereistä. Se muodostuu kasvien biosynteesin yhteydessä. Kasvit hyödyntävät muodostuvan selluloosan soluseinämän rakennusaineena. Puussa selluloosa muodostaa 40-50 % puun kuiva-ainepitoisuudesta. (Sixta 2006, 23.)

Selluloosan reaktiot määräytyvät pitkälti funktionaalisten ryhmien mukaan. Selluloosa esimerkiksi hydrolysoituu happojen vaikutuksen alaisena. Selluloosan polymeeriketjut katkeavat, jolloin katkenneeseen kohtaan pääsee liittymään yksi hydroksidi-ioni. Polysakkaridien hapan hydrolyysi on keskeinen reaktio sulfaattikeitossa. Sulfaattikeitossa tapahtuvalle hydrolyysille on tyypillistä päätepilkkoutumisreaktio (peeling off reaction). Päätepilkkoutumisen vastakkaisreaktio on pysähtymisreaktio, joka pysäyttää pilkkoutumisen. Päätepilkkoutuminen on hyvin haitallista, koska se alentaa massan saantoa. (Isotalo 1996,34-35.)

Selluloosan hapetusreaktiot ovat tärkeitä happivaiheen ja valkaisun kannalta. Hapetusreaktioissa massaan keitossa jäljelle jäänyt ligniini pyritään poistamaan. Ligniini irtoaa kuitujen joukosta ja poistetaan pesuvaiheessa sellumassan joukosta. Mikäli ligniinin poistamista jatketaan liian pitkälle alkavat selluloosakuidut katkeilemaan, mikä alentaa saantoa ja heikentää massan lujuusominaisuuksia. (Isotalo1996, 35.)

3.4 Hemiselluloosa

Hemiselluloosa on rakenteeltaan heteropolysakkaridi. Sen luultiin alun perin olevan selluloosan biosynteesin välituote, mutta myöhemmissä tutkimuksissa on selvinnyt, että näin ei ole. Hemiselluloosaan biosynteesi poikkeaa reitiltään selluloosasta. Selluloosa ja hemiselluloosa muistuttavat rakenteeltaan toisiaan ja voivat näin ollen sitoutua toisiinsa. Hemiselluloosat ovat polymeerejä, joiden ketjut ovat haaroittuneita toisin kuin selluloosan. (Seppälä ym. 2001, 188.)

Hemiselluloosat uuttautuvat helposti alkalien vesiliuoksilla ja hydrolysoituvat happojen vaikutuksesta. Ne sijoittuvat puun rakenteessa selluloosamikrofibrillien väliin, jossa ne vahvistavat puun rakennetta. Hemiselluloosat ja ligniini yhdessä säätelevät soluseinämän vesipitoisuutta. Puun hemiselluloosapitoisuus on tavallisesti noin 20-30 %. Havupuiden ja lehtipuiden pitoisuudet eroavat toisistaan. Puun sisäiset hemiselluloosapitoisuudet vaihtelevat myös. Esimerkiksi oksien ja rungon hemiselluloosapitoisuudet eroavat toisistaan huomattavasti. (Isotalo 1996,35-36.)

3.5 Ligniini

Ligniini esiintyy puun solujen sekundääriseinämässä ja välilamelleissa. Ligniini lisää puun lujuutta sitomalla muita kuidun rakenneosia yhteen. Soluseinämässä ligniini on liittynyt hemiselluloosaan kovalenttisin sidoksin. Rakenteensa takia ligniini estää veden kulkemisen soluseinämien lävitse. Puun ligniinipitoisuus vaihtelee puulajeittain tavallisesti pitoisuus on noin 20-30 % puun kuivapainosta. Lehtipuilla on tavallisesti alhaisempi ligniinipitoisuus kuin havupuilla. (Isotalo 1996,41.)

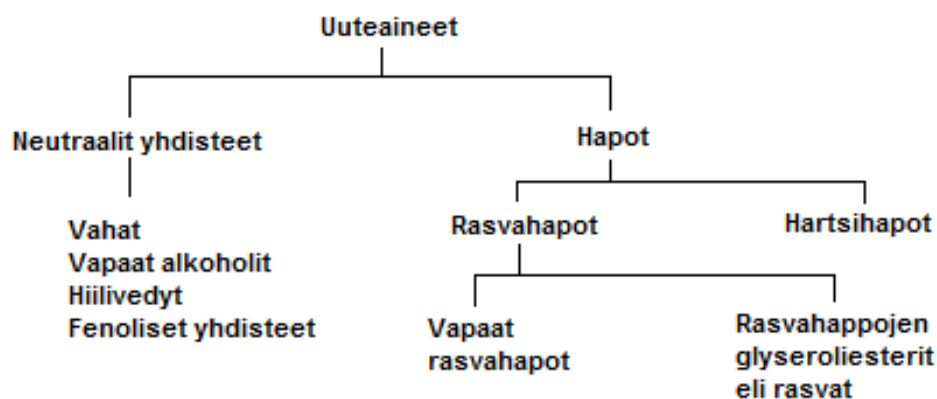
Ligniinin reagoiminen muiden yhdisteiden kanssa riippuu siitä, mikä sen funktionaalisista ryhmistä reagoi. Ligniinin tärkeimpiä funktionaalisia ryhmiä ovat: fenoliset hydroksyyliit, bentsyylialkoholit, karbonyyliryhmät. Funktionaaliset ryhmät vaikuttavat suoranaisesti sellumassan valmistukseen. Keiton ja happivaiheen avulla suurin osa ligniinistä saadaan poistettua massan joukosta. (Sixta 2006, 30.)

Keittovaiheessa ligniinin fenoliryhmät reagoivat fenolihydroksyylien kanssa. Reaktioon vaikuttaa se onko fenoliryhmä vapaa vai eetteröitynyt. Vapaassa ryhmässä sidos säilyy, kun taas eetteröityneessä sidos katkeaa, jolloin ligniini pilkkoutuu ja irtoaa kuiduista. Happivaiheessa funktionaalisia ryhmiä hapetetaan alkalin läsnä ollessa painetta ja lämpöä nostamalla. Funktionaalit ryhmät irtoavat ligniinin rakenteesta, jolloin ligniini alkaa pilkkoutumaan ja liukenemaan alkalini, poistuen näin massasta. (Sixta 2006, 30-32.)

Keitolla ja happivaiheella ei voida poistaa kaikkea massassa olevaa ligniiniä. Reaktioiden edetessä pidemmälle ja ligniini pitoisuuden laskiessa alkavat myös kuitujen hiilihydraattiketjut pilkkoutumaan. Hiilihydraattiketjujen pilkkoutumine vaikuttaa negatiivisesti massan lujuusominaisuuksiin. (Sixta 2006, 32.)

3.6 Uuteaineet

Uuteaineet ovat puun fotosynteesissä glukoosista syntyneitä yhdisteitä, jotka liukenevat orgaanisiin liuottimiin, esimerkiksi asetoniin ja etyylialkoholeihin. Uuteaineista käytetään usein yleisnimitystä pihka. Uuteaineet voidaan jaotella kuvan 4 mukaisesti. Pihka sijoittuu havupuissa pihkarakkuloissa ja pihkatiehyeissä hartsihappoina ja monoterpeeneinä sekä vararavintona tylppysoluissa. Lehtipuissa pihka on keskittynyt tylppysoluihin. Lehtipuiden pihka ei sisällä hartsihappoja ja monoterpeenejä. (Sixta 2006, 33-34.)



Kuva 4. Puun uuteaineiden jaottelu. (Isotalo 1996,45.)

Puun pihkan määrä ja koostumus vaihtelee runsaasti, jopa puun sisällä. Pihkan ominaisuudet määräytyvät puun kasvupaikan ja iän perusteella. Havupuilla pihkan määrä lisääntyy puun vanhetessa. Puun vanhetessa alkaa muodostua sydänpuuta, jolloin pihkan tuotanto tehostuu. (Isotalo1996,45)

Sellunkeitossa puun uuteaineet reagoivat ja niiden koostumus voi muuttua. Esimerkiksi terpeenit muuntuvat keitossa symeeneiksi. Keiton sivutuotteena saadaan mäntysuopaa, joka koostuu pääasiassa rasva- ja hartsihapoista sekä neutraaleista yhdisteistä. Kaikkia uuteaineita ei pystytä poistamaan sellumassan valmistuksen yhteydessä. Massassa oleva pihka aiheuttaa ongelmia paperin valmistuksessa. Pihka aiheuttaa ongelmia erityisesti sulfiittimassalle ja koivusulfaattimassalle. Koivumassan uuteaineita on vaikeampi poistaa, koska koivuhuokokset ovat pieniä, jolloin uuteaineet eivät pääse liukenemaan keittoliemen joukkoon. Koivu-uutteella on myös alhainen happipitoisuus, mikä johtaa puun neutraalien yhdisteiden huonoon liukenemiseen. (Sixta 2006, 34-37.)

4 Kuitulinja

4.1 Sulfaattikeitto

Keittoprosessin tarkoituksena on poistaa ainakin osittain kuituja toisiinsa sitovaa ligniiniä. Ligniini on keskittynyt pääasiassa puukuitujen välilamelliin ja sekundaarisinämään. Keittoprosessi tapahtuu voimakkaasti alikaalisella liuoksella. Tätä keittokemikaalia nimitetään valkolipeäksi. Joissakin tapauksissa valkolipeä voidaan korvata muilla kemikaaleilla, kuten oranssilipeällä. Vaihtoehtoiset kemikaalit toimivat käytännössä samalla tavalla kuin valkolipeä, mutta niiden koostumuksessa on pieniä eroja. Valkolipeä koostuu erilaisista natrium yhdisteistä (esimerkiksi: NaOH, Na₂, Na₂CO₃, NaSO₄, Na₂S₂O₃, Na₂SO₄). (Seppälä ym. 2001, 75.)

Keittoon tuleva puu raaka-aine on Suomessa pääasiassa mäntyä, kuusta ja koivua. Puuraaka-aine on kuorittu ja haketettu kuorimolla ennen keittoon tuloa. Erityisen tärkeää on, että mahdollisimman suuri osa puun kuoresta saadaan poistettua. Puun kuoriaines kuluttaa runsaasti keittokemikaaleja, eikä siitä saada massaan kuituja samalla tavalla kuin puun sisemmistä osista. Massan jouk-

koon päässyt kuoriaines aiheuttaa ongelmia myös massan lajittelulle ja kemi-
kaalien talteenotolle. (Sepsilva 1997. 24-25.)

Keittämön ohjaus on tänä päivänä keskitetty yhteen päävalvomoon, josta tieto-
konepohjaisella järjestelmällä voidaan tarkkailla kaikkia keittoon kuuluvia toimin-
toja. Tietokonepohjainen ohjelma mahdollistaa helpommat pysäytykset ja
käynnistykset, sekä varmistaa, että laitteet varmasti käynnistetään oikeassa
järjestyksessä. Sen avulla myös keittämön turvallisuus paranee, koska vaaralli-
set kohteet lukkiutuvat automaattisesti. (Sepsilva 1997. 122.)

Keittoprosessi tapahtuu suuressa keittimessä, jota lämmitetään höyryn avulla.
Lämmitys tapahtuu, joko syöttämällä höyryä suoraan keittimeen tai lämmittä-
mällä sisään tulevia virtoja lämmönvaihdivien avulla. Keittimen lämpötila ja keit-
toaika määräytyvät sen mukaan minkälaista ligniinipitoisuutta massalta halu-
taan. Keitto tapahtuu joko jatkuvatoimisena vuokeittona tai eräkeittona. Jatkuva-
toiminen keitto on tehokkaampi suurilla tuotantomäärillä. Eräkeittoa tarvitaan
kuitenkin aina, kun tyhjää keitintä otetaan uudelleen ajoin. (Laine, Lindholm
1979, 59,62.)

Keitossa ja myöhemmin pesuvaiheessa käytetty keittoliemi eli mustalipeä pyri-
tään poistamaan sellumassasta mahdollisimman tehokkaasti. Mustalipeä siirre-
tään talteenottoon, jossa ylimääräinen vesi haihdutetaan, jonka jälkeen mustali-
peä poltetaan soodakattilassa. Mikäli pesuvaiheessa käytetään liian paljon vettä
mustalipeän kuiva-ainepitoisuus laskee, mikä aiheuttaa ongelmia talteenottolin-
jalle. Mustalipeä sisältää: kuituja, ligniiniä, hemiselluloosaa, uuteaineita, keitos-
sa reagoimatta jääneitä alkalien osia ja yhdisteitä (Na_2CO_3 , Na_2SO_4). (Seppälä
ym. 2001, 75.)

Keittoon tuleva hake sisältää aina jonkin verran massaa, joka ei pehmene kei-
tossa. Tällaista ainesta ovat esimerkiksi oksat. Keitonjäljiltä kovaksi jäänyt aines
poistetaan lajittelussa ja syötetään takaisin keittoon. Tarkoituksena on saannon
parantaminen.

Puusta irtoaa keiton aikana erilaisia yhdisteitä. Näitä yhdisteitä ovat raakatärpätti, raakasuopa ja erilaiset aromaattiset orgaaniset yhdisteet. Raakatärpätti eroaa kaasuna ja se pyritään lauhduttamaan nestemäiseen muotoon. Raakatärpätti voidaan myydä sellaisenaan tai jatkojalostaa tehtaalla. Raakasuopa puolestaan kulkeutuu mustalipeän mukana keiton jälkeiseen lipeä säiliöön, jossa suopa erottuu lipeästä. Mäntysuopa voidaan haponavulla keittää mäntyöljyksi. Mäntyöljy puolestaan voidaan käyttää esimerkiksi biodieselin valmistuksessa tai maaliteollisuuden raaka-aineena. (Seppälä ym. 2001, 75.)

Keitosta vapautuu runsaasti hukkalämpöä, joka pyritään ottamaan talteen. Uudemmissa tehtaissa lämmöntalteenotto järjestelmä on kehittyneempi, minkä ansiosta suurempi osa lämmöstä saadaan talteen. Keitossa syntyy kahdenlaisia hajukaasuja väkeviä ja laimeita. Väkevät hajukaasut pyritään polttamaan meesauunissa. Laimeat hajukaasut puolestaan syötetään soodakattilaan. Keitossa käytetystä mustalipeästä pyritään valmistaa valkolipeää talteenottolinjalla ennen kuin mustalipeä poltetaan soodakattilassa. (Sepsilva 1997. 29-30.)

4.2 Pesu

Keiton jälkeen sellumassa pestään. Pesuvaiheen tarkoituksena on poistaa mahdollisimman paljon massan joukossa olevia keittokemikaaleja ja liuennutta puuainesta. Massan tulee olla mahdollisimman puhdasta, kun se poistuu pesuvaiheesta. Mahdolliset epäpuhtaudet voivat lisätä kemikaalien kulutusta myöhemmissä prosessivaiheissa. Keittokemikaalit renegeroidaan talteenotossa, jonka jälkeen ne voidaan käyttää uudelleen. Liuennut puuainesta menee haihduttamon kautta soodakattilalle polttoon. Liika pesuveden käyttö laimentaa pesulientä, mikä heikentää talteenottolinjan toimintaa. Toisaalta suurempi pesuveden määrä johtaa siihen, että suurempi osa massassa olevista kemikaaleista poistuu veden mukana. Siksi onkin tärkeää löytää tasapaino talteenottoasteen ja pesunjälkeisen pesuveden kuiva-ainepitoisuuden välillä. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984, 5-6.)

Pesuvaiheen tehokkuutta määritetään niin sanotulla pesuhäviöllä, jonka on tarkoitus ilmaista kuinka paljon pesunjälkeinen massa sisältää Na_2SO_4 :ta (keittokemikaalia). Tämän on tarkoitus kuvata massan joukkoon jäänyttä epäorgaanis-

ta aineista. Toinen yleistymässä oleva pesun tehokkuuden mittaustapa on COD-arvo = chemical oxygen demand eli kemiallinen hapen tarve. Tämän arvon on tarkoitus kuvata massassa olevan orgaanisen aineen määrää. (Seppälä ym. 2001, 101.)

Pesu vaiheessa poistettava aines on joko vapaana massan joukossa tai sitoutuneena kuituihin. Vapaana kuitujen välissä oleva aines on helpompi poistaa. Tähän on kaksi menetelmää: syrjäytyspesu ja laimennus-sakeutuspesu. Syrjäytyspesussa puhdas pesuvesi johdetaan massan läpi, jolloin se työntää likaisempaa nestettä massan läpi. Syrjäytyspesussa voidaan käyttää pesusaostimia ja diffusioerejä. Laimennus-sakeutuspesussa massaa laimennetaan puhtaamalla nesteellä, minkä jälkeen massa saostetaan. Näin massasta saadaan poistettua likaista aineita. Laimennus-sakeutuspesu voidaan toteuttaa esimerkiksi pesupuristimilla. (Seppälä ym. 2001, 101.)

Kuituihin sitoutunutta pesuliemettä ei voida poistaa syrjäyttämällä tai puristamalla. Pesuliemi voidaan erottaa kuiduista niin sanotun diffuusioliemiön avulla. Diffuusioliemiössä molekyylit pyrkivät siirtymään väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan tasoittaen näin mahdolliset pitoisuuserot ajan mittaan. Liemiön nopeus riippuu lähinnä kuidun sisä- ja ulkopinnan välisestä konsentraationerosta. Oikeanlaiset pesuolosuhteet saadaan aikaan laimentamalla sellumassaa ennen pesuvaiheita ja järjestämällä mahdollisimman pitkiä viipymäaikoja eri vaiheiden välillä. Riittävä pesutulos saavutetaan useita vaiheita sisältävällä pesuprosessilla ja asianmukaisilla laitteilla. Tässä vaiheessa voidaan käyttää esimerkiksi DD-pesureita. DD-pesureiden etuna on se, että yhdellä pesurummulla voidaan suorittaa useita tarvittavista pesuvaiheista. (Seppälä ym. 2001, 101,104.)

4.3 Happivaihe

Mikäli tavoitteena on tarkoituksena tehdä hyvin vaalea sellumassaa ei keittimen ligniinin poistokyky ole välttämättä riittävä. Tätä varten kehitetty happivaihe, jonka tarkoituksena on jatkaa keitossa alkanutta ligniinin poistoa. Happidelignifikointi on ollut teollisessa käytössä noin 35 vuoden ajan. Happidelignifikointi on yleistynyt tiukentuneiden päästörajoiden ja valkaisukemikaalien kustannusten takia. Viime vuosien aikana on siirrytty kaksivaiheisiin ratkaisuihin, joissa reakti-

ot tapahtuvat kahdessa sarjassa olevassa reaktoritornissa. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 138.)

Happivaiheeseen tuleva massa on pesty ja mahdollisesti myös lajiteltu. Happivaiheen aluksi massan joukkoon sekoitetaan happea ja hapetettua valkolipeää. Tämän jälkeen massan lämpötila säädetään höyryllä haluttuun arvoon ja massa syötetään reaktoritorniin. Reaktoritornissa massassa oleva hapettava ligniini liukenee valkolipeän joukkoon. Toinen happivaiheessa tapahtuva reaktio on tummaa väriä massassa aiheuttavien kloroformien muuttuminen vähemmän haitallisiksi. Happivaihetta seuraa toinen pesuvaihe, jossa massan joukossa oleva valkolipeä ja siihen liuennut ligniini poistetaan. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 137-138.)

Happivaihetta ennen olevan pesuvaiheen täytyy toimia tehokkaasti, sillä ylimääräinen mustalipeä massan joukossa lisää hapetetun valkolipeän ja hapen kuluusta reaktioissa. Normaali hapen kulutus sellutonnin kohden on vaihtelee välillä 15-25kg, riippuen tavoite loppu vaaleudesta. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 141.)

4.4 Lajittelu

Sellumassa sisältää runsaasti erilaisia epäpuhtauksia, jotka on poistettava, jotta saavutetaan haluttu puhtaustaso. Tätä epäpuhtauksien poistamista kutsutaan lajitteluksi. Lajittelu tapahtuu kahdessa eri prosessin vaiheessa. Ensimmäinen lajittelu tapahtuu ruskealle massalle ensimmäisen pesuvaiheen jälkeen. Happivaihe voi olla ennen lajittelua tai sen jälkeen. Toinen lajittelu vaihe on jälkivalkaisun jälkeen, jolloin valkaistu massa lajitellaan. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 117,119.)

Lajittamo on suunniteltu toimimaan siten, että epäpuhtaudet eroavat massasta ja priimakuitu häviöt pysyvät mahdollisimman alhaisina. Keitto- ja happivaiheen kehittyminen on johtanut siihen, että lajittamon kuormitus on laskenut. Lajittamolle tulee nykyään vähemmän kovaksi jäänyttä puumassaa, joka rejektoidaan ja ohjataan takaisin keittoon. Lajittamolla on kuitenkin edelleen tärkeä osa kuitulinjan toiminnassa ja sillä voidaan varmistetaan massan puhtaus. (Seppälä ym. 2001, 110.)

Sellumassan joukossa olevat epäpuhtaudet voidaan jakaa niiden alkuperän mukaan kahteen ryhmään. Ensimmäinen ryhmä on raaka-aineesta irtoavat epäpuhtaudet. Tällaisia epäpuhtauksia ovat: oksat, tikut, kuoren palaset ja uutaineet. Muuta alkuperää olevia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi: muovi, metalli, hiekka ja kumin palaset. (Seppälä ym. 2001, 111.)

Puusta peräisin olevia epäpuhtauksia on vaikeampi erottaa massavirrasta verrattuna muuta alkuperää oleviin aineisiin. Kaikkein haitallisimpia epäpuhtauksia sellunlaadun kannalta ovat muovin palaset. Muovi aiheuttaa runsaasti ongelmia paperin valmistuksessa ja siksi onkin tärkeää, että kaikki muovi saadaan poistettua. Myyntiin tai suoraan paperikoneelle menevän massan tulee sisältää niin vähän epäpuhtauksia kuin mahdollista. Erityisesti valkaistuilla sellumassoilla on hyvin tarkat puhtausvaatimukset. (Seppälä ym. 2001, 111.)

Lajittamon erotuslaitteet voidaan jakaa kolmeen ryhmään sihtierottimiin, pyörreerottimiin ja laskeuttimiin. Sihtierottimissa massa syötetään sihdille. Kuidut kulkevat sihtilevyn läpi ja kookkaammat epäpuhtaudet jäävät kiinni sihtiin. Sihtilevyt ovat rakenteeltaan, joko reiällisiä tai raollisia. (Seppälä ym. 2001, 112.)

Pyörrepuhdistimet puolestaan hyödyntävät keskipakoisvoimaa ja aineiden virtausvastuksia. Sellumassan tapauksessa massan joukosta pyritään poistamaan kuituja raskaammat tai muodoltaan poikkeavat kappaleet. Pyörrepuhdistimia voidaan hyödyntää myös kuituja kevyempien kappaleiden kuten muovipalasten erottamiseen. Tällöin kyseessä on niin sanottu käänteinen pyörrepuhdistus. (Seppälä ym. 2001, 120.)

Laskeuttimilla painovoiman avulla pyritään erottamaan painavammat epäpuhtaudet. Tällaisia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi hiekka ja metalliosat. Laskeuttimena toimii yksinkertainen romuloukko johon painavammat hiukkaset vajovat. (Seppälä ym. 2001, 117.)

Lajittimet eivät pysty erottamaan epäpuhtauksia valikoivasti vaan poistettavan rejektin mukana menee aina jonkin verran priimakuituja. Epäpuhtauksien erottamistodennäköisyys määräytyy useiden tekijöiden seurauksena. Ensimmäinen on epäpuhtauksien partikkelimuodosta aiheutuvat fyysiset ominaisuudet. Toinen on itse sellumassan ominaisuudet. Kolmas tekijä lajittimen olosuhteet: syöt-

tösakeus, syöttövirta, lajittimen paine-erot ja rejektin määrä suhteessa massa virtaan. Ja viimeisenä lajittimen rakenne ja toiminta periaate. Näiden tekijöiden takia lajittimet pystyvät erottamaan vain tietyn osan epäpuhtauksista. Tämä tarkoittaa sitä, että mitä likaisempi syöttövirta sitä likaisempaa on myös tuote. Lajittelun toimintaa voidaan pyrkiä parantamaan esimerkiksi sakeutta ja lämpötilaa muuttamalla. Suurin osa poistettavista epäpuhtauksista on peräisin puuraaka-aineesta. (Seppälä ym. 2001, 113.)

Puusta peräisin olevia poistettavia epäpuhtauksia on monenlaisia. Oksat ovat näistä epäpuhtauksista suurimpi. Oksilla tarkoitetaan keitossa koviksi jääneitä puunosia. Nykyaikaisilla keitto menetelmillä massavirran oksapitoisuus on 1 % tai alle. Aikaisemmin oksapitoisuus saattoi olla paljon suurempi. Yleinen syy tälle oli epäonnistunut kapansäätö, mikä johti liian pieniin kemikaalimääriin tai liian pieniin keittolämpötiloihin, jonka seurauksena suuri osa hakkeesta ei pehmentynyt kunnolla. Oksat aiheuttavat pesuhäviöitä ja siksi ne tulee poistaa massan joukosta. Erotetut oksat voidaan palauttaa uudelleen keittoon. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 117,126-127.)

Tikut ovat koviksi jääneitä kuituja, jotka pyritään poistamaan ennen valkaisua. Tikut näkyvät massan joukossa tummina laikkuina, jolloin ne pilaavat sellun vaaleuden. Erotetut tikut palautetaan keittoon oksien kanssa. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 119.)

Kuoresta peräisin olevat roskat ovat yleensä hyvin pieniä, mutta jos niitä on suuria määriä ne erottuvat valmiista sellusta tummina pistemäisinä laikkuina. Kuoriroskat ovat tiheydeltään ja kooltaan hyvin lähellä puun kuituja. Tämän takia niiden erottaminen massan joukosta on vaikeaa. Paras tapa vähentää kuoriperäisen roskan määrää on tehostaa puun kuorintaa. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 119-120.)

Uuteaineista peräisin olevat epäpuhtaudet kuten hartsi ja pihkakasaumat näkyvät tummina roskina valmiissa sellussa. Uuteaineista peräisin olevat roskat ovat ongelmallisia erityisesti koivumassoille. Näiden kasautumien poistaminen on käytännössä mahdotonta mekaanisin menetelmin. Yleensä kasautumia pyritään vähentämään erilaisilla kemikaaleilla. Tällaisia kemikaaleja ovat esimerkiksi:

dispergointi- ja uutteenalentamiskemikaalit. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 120-121.)

4.5 Valkaisu

Valkaisu on sellumassan kemiallista käsittelyä, jolla pyritään nostamaan massan vaaleutta ja puhtautta. Massassa oleva värillinen aines hajotetaan ja poistetaan massan joukosta. Suurin massan vaaleutta heikentävä tekijä on kuituja toisiinsa sitova ligniini, joka aiheuttaa massan ruskean värin ja massasta valmistetun paperin kellastumisen. Tämä jäännös ligniini pyritään poistamaan mahdollisimman tehokkaasti. Ligniiniä poistettaessa pyritään korkeaan selektiivisyyteen, joka mahdollistaa mahdollisimman alhaisen priimakuitu häviön. (Seppälä ym. 2001, 122.)

Ligniiniä ei aina tarvitse poistaa vaan voidaan käyttää niin sanottua ligniiniä säästävää valkaisua. Ligniiniä säästävä valkaisu vaalentaa ligniinin väriä, mikä johtaa koko massan parempaan vaaleuteen. Tätä menetelmää käytetään kuitenkin vain mekaanisten massojen kohdalla. Kemiallisten massojen kohdalla ligniini pyritään aina poistamaan mahdollisimman tehokkaasti. (Seppälä ym. 2001, 122.)

Valkaisu vaiheen tarkoituksena on jatkaa keitto- ja happivaiheessa tapahtunutta ligniinin poistoa. Keitto- ja happivaiheessa ei pystytä poistamaan kaikkea puun ligniiniä, koska kuitujen hiilihydraattiosuus alkaa kärsiä vaurioita ja pilkkoutua, kun ligniinin poistoa jatketaan liian pitkään. Valkaisussa käytetään selektiivisempiä kemikaaleja kuin edeltävissä vaiheissa. Käytettävät kemikaalit ovat ligniinin suhteen selektiivisiä ja tämän takia niiden hinnat ovat korkeampia kuin keiton ja happivaiheen kemikaalit. (Metlas 1990, 13.)

Valkaisuvaiheen taloudellisuutta ja ympäristöystävällisyyttä on vuosien mittaan pyritty parantamaan. Kehityksestä huolimatta valkaisu prosessi on edelleen sulfaattisellutehtaan suurin jäteveden tuottaja ja raaka veden kuluttaja. Jäteveden tuottoa pyritään vähentämään optimoimalla kemikaalien kulutus ja kierrättämällä niin suuri osa pesuvedestä kuin mahdollista. (Metlas 1990, 13.)

Vaaleuden lisäksi valkaisulla pyritään myös vaikuttamaan massan säilyvyyteen. Massan huono säilyvyys näkyy vanhan massan huonona ajettavuutena paperikoneella. Sellumassan haluttava vaaleustaso riippuu täysin massan tulevasta käyttökohteesta. Massan vaaleus määritellään niin sanotulla ISO-vaaleudella. ISO-vaaleus arvoja eri sellulaaduille on esitetty taulukossa 1. (Seppälä ym. 2001, 122.)

Vaaleus ISO %	
Valkaisematon mäntysellu	23-28 %
Valkaisematon koivusellu	28.31 %
Puolivalkaistu mäntysellu	<80 %
Vajaavalkaistu	80-87 %
Täysvalkaistu	88-91 %

Taulukko 1. Esimerkkejä eri sellulaatujen vaaleuksista. (Seppälä ym. 2001, 122)

Kaikkein hienoimmille paperilaaduille käytetään hyvin korkean vaaleuden omaavia sellumassoja. Ennen tähän tarkoitukseen käytettiin niin sanottua supervalkaistua massaa, jota ei kuitenkaan enää valmisteta markkinoille. Nykyään yli 90 % ISO-vaaleuden omaava massa soveltuu kaikkiin yleisiin käyttökohteisiin. Puolivalkaistu mäntysellu, jonka vaaleus on 60-80 % ISO-vaaleutta, käytetään papereiden valmistuksessa armeerausmassana. Armeerausmassan tarkoituksena on parantaa paperin lujuuutta. (Seppälä ym. 2001, 122.)

Valkaisussa voidaan käyttää useita eri kemikaaleja. Nämä kemikaalit voidaan jakaa eri ryhmiin niiden toiminnan perusteella. Näitä ryhmiä on neljä: Hapettavat-, uuttavat- ja apukemikaalit sekä valkaisukemikaalien hajoamista estävät aineet. Hapettavia valkaisukemikaaleja ovat kloori, natriumperoksidi, otsoni, happi, vetyperoksidi, kloorioksidi ja natrium hypokloriitti. Uuttava valkaisukemikaali on natriumhydroksidi (käytetään myös pH:n säätöön). Apukemikaaleja, joiden tarkoituksena on pH:n säätö ja valkaisukemikaalien jätteiden poisto,

ovat: rikkidioksidi ja rikkihappo. Valkaisukemikaalien hajoamista estämään käytetään erilaisia Na-suoloja. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 150-151.)

Kloorikaasu oli pitkään kaikkein käytetyin valkaisu kemikaali. Sen etuina muihin kemikaaleihin nähden on halpa hinta ja tehokas ligniinin hapetuskyky. Kloorikaasun haittana on kuitenkin sen aiheuttamat ympäristö ongelmat. Tämän takia kloorikaasun käytöstä valkaisukemikaalina on pohjoismaissa luovuttu täysin. Kloorista on pyritty pääsemään kokonaan eroon kehittämällä kokonaan kloorittomia valkaisuprosesseja. (Metlas 1990, 24.)

Kloorin haitallisuuden takia sellumassat luokitellaan nykyisin kahteen ryhmään. Ensimmäinen on ECF-massat (Elementary chlorine free), jolla tarkoitetaan massoja, joiden valkaisuun ei ole käytetty kloorikaasua. Toinen ryhmä on TCF-massat (totally chlorine free), joiden valkaisuun ei ole käytetty minkäänlaisia kloori-pitoisia kemikaaleja. Suurin osa maailman sulfaattiselluntuotannosta on ECF-massoja. TCF-massojen tuotannon luultiin yleistyvän nopeasti 90-luvun alussa, mutta näin ei tapahtunut. TCF-massojen tuotanto on kasvanut verkkaisesti tuona aikana. Tämä johtuu siitä, että kloorikaasun käytön lopettaminen yksistään vähensi huomattavasti ympäristökuormitusta, minkä seurauksena TCF:n merkitys ei ollut niin suuri, kuin alunperin luultiin. (Seppälä ym. 2001, 123.)

5 Kappa

5.1 Kappaluku

Kappaluvulla kuvataan kuitujen joukossa jäljellä olevan ligniinin määrää. Ligniini aiheuttaa massan ruskean värin. Mitä korkeampi kappaluku sitä tummempaa massa on. Ligniini pyritään poistamaan mahdollisimman tehokkaasti ennen valkaisu, koska keitossa ja happivaiheessa käytettävät kemikaalit ovat valkaisukemikaaleja halvempia. Liika ligniininpoisto keitossa ja happivaiheessa voi johtaa selluloosan liukenemiseen, mikä heikentää saantoa ja massan lujutta. (Metlas 1990, 106.)

Sellun kappu-arvon määrittäminen on määritelty ISO- standardissa 302:2004. Tällä kyseisellä standardi menetelmällä voidaan määrittää kappaluku väliltä 1-100. Yli 100 kappaluvullisten massojen kappu määrittämiseen tulee määrittää käyttää ISO 3260 standardia. Tämä standardi perustuu tietyn ligniini määrän poistamiseen kulunutta kloorimäärää. (ISO 2013.)

Keitosta tulevan massan kappaluku vaihtelee puulajeittain. Tavallisesti kappaluku vaihtelee kahdenkymmenen ja neljänkymmenen välillä. Mikäli massaa ei ole tarkoitettu valkaista voi ligniinipitoisuus olla korkeampi. Tavoite vaaleus vaikuttaa voimakkaasti eri prosessivaiheiden kappatavoitteisiin. (Metlas 1990, 106.)

5.2 Kappaluvun mittaus

Keitto- ja valkaisuprosesseja ohjattaessa massan ligniinipitoisuus on yksi tärkeimmistä ohjaus parametreista. Perinteinen kappaluvun mittausmenetelmä on niin sanottu laboriomenetelmä, joka perustuu permanganaattititraukseen. Tämän menetelmä vaatii runsaasti aikaa ennen tulosten saamista. (Metlas 1990, 106.)

Perinteisen menetelmän rinnalle on kehitetty ruotsalaisen STFI:n (Svenska Träforskningsintutet) toimesta vaihtoehtoinen optinen menetelmä. Optinen mittaus perustuu ligniinin UV-valon absorptiokykyyn, eikä siinä tarvitse käyttää kemikaleja. Tulosten tarkkuus on riittävä prosessinohjausta varten. (Metlas 1990, 106.)

Ligniiniipitoisuuden vaihtelut ovat tavallisia sellumassan valmistuksen yhteydessä. Onkin tärkeää saada jatkuvasti tietoa kappaluvun vaihteluista. Laboriomenetelmällä ei ole rahallisesti eikä ajallisesti mahdollista suorittaa riittävästi mittauksia, riittävien tulosten saamiseksi. Tämän takia kappu mitataan pitkälti optisilla on-line mittauksilla. Laboriomittauksia käytetään lähinnä optisten mittareiden kalibrointiin. Optista kappumittausta on tutkittu laajalti ja sen arvojen on todettu vastaavan hyvin laboriomenetelmällä saatuja tuloksia. Mittauksia on tutkittu eri prosessiolosuhteissa, eri puulajeilla ja niiden seoksilla sekä laajalla kappu-alueella (2-90). (Metlas 1990, 106-107.)

Ominaisuus	Tavallinen mittausmenetelmä	Optinen mittaus
Mittausperiaate	Kemiallinen	Optinen
Takaisinkytkentä	Off-line	On-line
Analyysiarvojen jako	0,38	0,16
Näytteen suuruus	n.1g	n.4g
Analysointijakso	n. 1tunti	n.5min

Taulukko 2. Eri kappaluvun mittausmenetelmien välinen vertailu. (Metlas 1990, 106.)

Taulukon 2 avulla voidaan havaita on-line mittauksen olevan huomattavasti nopeampi mittausmenetelmä. Se soveltuu hyvin jatkuvatoimisiin prosesseihin. Off-line mittaus vie enemmän aikaa ja vaatii ammattitaitoa mittauksen suorittajalta.

5.3 OPTI kappa-mittaus

Massavirrasta otettu näyte huudellaan vedellä näytteenottoyksiköltä käsittelyyksikölle. Näyte pestään vedellä, jolloin nesteen joukkoon liuennut ligniinin poistuu. Pesun jälkeen näyte laimennetaan tai sakeutetaan sopivan konsentraatioon. Konsentraatio ei vaikuta merkittävästi mittauksen tulokseen. Oikealla konsentraatiolla varmistetaan mittauksen häiriötön toiminta. Liian sakea massa voi aiheuttaa tukoksia mittauslaitteistossa. (Metlas 1990, 107.)

Käsittelyvaiheen jälkeen näyte ohjataan optisen anturin läpi, joka suorittaa mittauksia noin minuutin ajan. Järjestelmän mikroprosessori kerää anturilta tulevat mittaustiedot ja laskee näiden perusteella tutkittavalle näytteelle kappaluvun. Prosessori ohjaa myös näytteenottoa ja - käsittelyä. Yhden kappamittauksen suorittamiseen menee noin viisi minuuttia. Tuotantotilanteessa kappalukuja mitataan tavallisesti 10-20 minuutin välein. (Metlas 1990, 107.)

5.4 Kappaluvun hyödyt

Tehokas kappaluvunmittaus johtaa vähäisempään ligniinipitoisuuden vaihteluun. Alhaisempi vaihtelu mahdollistaa pidemmälle viedyn ligniinin poistamisen. Tehokkaampi ligniininpoisto vähentää valkaisukemikaalien kulutusta sekä kasvattaa saantoa. Se myös mahdollistaa vahvemman paperimassan, koska kuitujen hiilihydraattien hajoamista voidaan paremmin kontrolloida. Hiilihydraattien pilkkoutumista voidaan seurata mittaamalla massan viskositeettia. Hiilihydraattien pilkkoutuessa massan viskositeetti laskee. (Metlas 1990, 107.)

Kappaluvun vaihtelun alenemisen ansiosta tavoite kappaluku voidaan asettaa alemmalle tasolle ilman, että se vaikuttaa sellumassan viskositeettiin. Kappaluvun vaihtelu on suurin happivaiheen häiriö. Tasainen ja tarkka kappamittaus mahdollistaa happivaiheen tasaisen ajettavuuden. (Metlas 1990, 108.)

Happivaiheen ohjauksessa useat säädettävät parametrit kuten lämpötilan säätö ja kemikaalien syöttö on usein säädetty seuraaman kappaluvun vaihteluja. Näin onkin tärkeää, että kappamittaus toimii häiriöttä. Happivaiheen ohjausjärjestelmä on usein määritelty ohittamaan kappamittauksen arvo, jos se ei vastaa aikaisempia mittauksia. Esimerkiksi jos kahden peräkkäisen mittauksen arvot eroavat toisistaan kymmenellä ei jälkimmäistä välttämättä huomioida heti, vaan operaattorin pitää manuaalisesti hyväksyä muutos. (Metlas 1990, 108.)

6 Happivaihe

6.1 Yleistä

Happivaiheen eli happivalkaisun päätehtävänä on jatkaa keitossa alkanutta ligniinin poistamista sellumassasta. Happivaiheen käytöllä pystytään vähentämään kalliiden valkaisuKemikaalien käyttöä sekä valkaisusta aiheutuvia päästöjä. Havupuumassalinjassa happivaihe alentaa valkaisun COD- ja TOC1- päästöjä noin 40 % ja koivuvalkaisussa noin 30 %. (Seppälä ym. 2001, 98.)

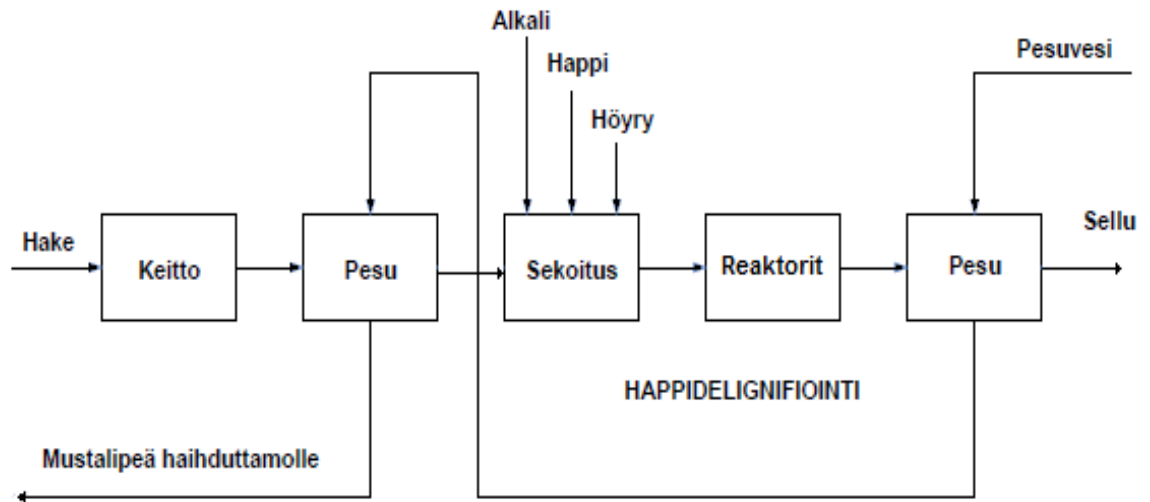
Teollisesti tuotettu happivaiheen läpi käynyt täysvalkaistu massa on ominaisuuksiltaan täysin vastaava tavalliseen täysvalkaistuun sulfaattimassaan nähden. Koivumassojen tapauksessa happivaiheella päästään jopa alemmalle uuteaine tasolle, mikä vaikuttaa positiivisesti valmiin sellumassan laatuun. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Ensimmäinen happivaihe otettiin teolliseen käyttöön vuonna 1970 Enstran tehtaalla Etelä-Afrikassa. Happivaiheen käytön yleistyminen oli aluksi hidasta sen eduista huolimatta. Syynä tähän olivat suhteellisen korkeat investointikustannukset. Reaktoreiden lisäksi happivaihe tarvitsee usein uuden pesuvaiheen, mikä kasvattaa kustannuksia. (Metlas 1990, 42.)

Happidelignifikointi prosessi voidaan jakaa tiettyihin osa-alueisiin laitteiston perusteella, joilla kullakin on omat tehtävänsä. Happivaiheen yleiskaavio esitetty kuvassa 5. Tuotantokapasiteetti ja reaktio-olosuhteet asettavat rajoituksia laitteistolle. Happivaihe ei myöskään ole yhtä selektiivinen reaktioidensa suhteen kuin tietyt valkaisuprosessit, mikä voi johtaa alhaisempaan massan saantoon. (Metlas 1990, 42-43.)

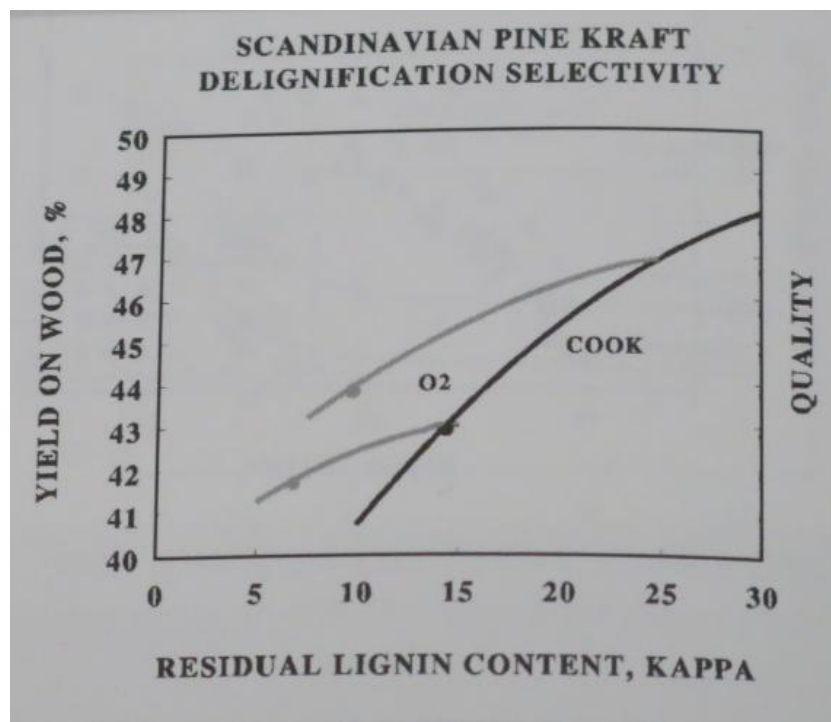
Keitetty ja joissakin tapauksissa myös lajiteltu massa pumpataan sekoittimelle, jossa alkali, happi ja lämmitys höyry sekoitetaan massan joukkoon. Happivaihe voi toimia keskisakeusalueella (MC 10-15 %) ja suursakeusalueella (25-28 %). Korkea sakeus takaa paremman suoran kontaktin höyryn ja kuitujen välillä, mikä johtaa parempaan energiatehokkuuteen, mutta voi aiheuttaa liiallista paineen nousua reaktoreissa. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Sekoitettu massa pumpataan up-flow reaktoriin. Tasaisen virtauksen saavuttamiseksi reaktorin pohjassa on massanjakolaite, tavallisesti massa syötetään useamman putken kautta reaktorin pohjalle. Reaktorin yläpäässä massan tasainen poisto varmistetaan poistokaavarin avulla. Reaktoreita voi olla yksi tai kaksi riippuen tuotantomääristä ja kappatavoitteista. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 138-139.)



Kuva 5. Happivaiheen integrointi pesuvaiheisiin ja kemikaalienkiertoon. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 138.)

Happivaihe mahdollistaa alhaisen kappaluvun omaavan sellumassan valmistamisen valkaisua varten. Sellumassan laatuun happivaihe ei juurikaan vaikuta niin kauan kuin poistettavan ligniinin osuus kokonaismäärästä ei nouse paljon yli 50 prosenttiin. Happivaihe ei juurikaan vaikuta massan puhtauteen, pihkamäärään tai valkaistavuuteen. Lujuudeltaan happivaiheen läpikäynyt massa vastaa hyvin pitkälti tavallista massaa. Happivaiheen selektiivisyys on korkeampi kuin keiton alhaisissa kappaluvuissa, minkä takia happivaiheen saanto on myös alhaisilla kappaluvuilla suurempi. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 146.)



Kuva 6. Keiton ja happivaiheen saanto suhteessa kappalukuun. Kuvan mittaukset on tehty mäntysellulla. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 146.)

Kuvasta 6. nähdään kuinka happivaiheen avulla voidaan saavuttaa parempi ligniininpoistoaste keittoon verrattuna. Happivaiheen ligniininpoisto heikentää massan saantoa vähemmän kuin keittovaiheen ligniininpoisto.

6.2 Happivaiheen kemia

Happi on perustilassaan elektronikuoren rakenteensa takia lievästi hapettava aine. Happivaiheessa se reagoi alkali väliaineessa ligniinin ja hiilihydraattien kanssa. Reaktio on vaiheittainen ketjureaktio. Happimolekyylin reagoidessa se pelkistyy välivaiheiden kautta vedeksi $O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O$. Samalla orgaaniset yhdisteet hapettuvat. Happi on varsin heikko hapetin ja sen tehokkuutta voidaan parantaa nostamalla lämpötilaa ja kasvattamalla reaktiivisen aineksen osuutta. Tämä saavutetaan alkalien avulla, joka ionisoi ligniinin rakenteessa olevat vapaat fenolihydroksyyli-ryhmät. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Ligniini reagoi pääasiassa vapaiden fenolihydroksyyli-ryhmien kautta. Kun nämä ryhmät on ionisoitu alkalien avulla, ne tarjoavat runsaasti vapaita elektroneja, joita tarvitaan aloittamaan reaktio hapen kanssa. Ligniinin hapettuessa sen ra-

kenne alkaa hajota. Jäljelle jääneet osat liukenevat valkolipeän joukkoon, jolloin ne voidaan poistaa massasta. Happivaiheessa pyritään myös muuttamaan tummaa väriä aiheuttavia kloroformeja vähemmän haitallisiksi. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 139-140.)

Happivaiheessa massan ligniinipitoisuutta voidaan alentaa 40-50 % riippuen keitosta tulevan massan ligniinipitoisuudesta. Mikäli ligniiniä pyritään poistamaan enemmän, alkavat massan lujuusominaisuudet heiketä. Happivaiheessa kuitujen hiilihydraattiketjut altistuvat ja heikkenevät enemmän kuin valkaisussa. Altistuminen kasvaa mitä pidemmälle prosessi etenee. Ligniinin vähentyessä noin puoleen on reaktio lopetettava. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 140-141.)

Selluloosaa heikentävät reaktiot voidaan jakaa kahteen ryhmään satunnaisiin ketjun katkeamisiin ja ketjun hajoamisiin päistä. Ketjun hajotessa päästä irtoaa monomeerejä yksikerrallaan. Ketjun päästä hajoaminen lisääntyy ligniinin määrän alentuessa. Monomeerien irtoaminen johtuu käytettävistä reaktioista. Polymeeri ketjun katkeaminen satunnaisesta kohdasta on näistä yleisempi. Ketjun katkeilun aiheuttaa siirtymävaiheen metallit kuten rauta ja kupari. Metallit hajottavat peroksiedeja, jotka ovat hapettumisen välivaiheita. Peroksiedeista muodostuu hajotessa hydroksyyli radikaaleja, jotka voivat katkoa selluloosa ketjuja. Pienetkin metallimäärät reaktiossa ovat haitallisia. Metallien hallinta onkin tärkeää happivaiheen selektiivisyyden kannalta. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 140.)

Selluloosan hiilihydraattien pilkkoutumista pyritään vähentämään havupuomasoja valmistettaessa, käyttämällä magnesiumsulfaattia suoja-aineena. Magnesiumsulfaatin on tarkoitus vähentää massan viskositeetin alenemista tiettyyn ligniinipitoisuuteen asti. Sellumassan viskositeetti alenee ligniinipitoisuuden pudotessa, koska kuituja yhdessä pitävä aines vähenee, jolloin ne pääsevät liikkumaan vapaammin. Viskositeetti laskee myös lämpötilan noustessa. Liiallinen viskositeetin lasku voi aiheuttaa ongelmia esimerkiksi lajittelun ja kuivaamon toimintaan. Massan viskositeetti alenee happivaiheessa tavallisesti havulehtipuumassalla noin 100-200 dm³/kg. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Happivaiheessa käytettävän hapen puhtausaste on yleensä väliltä 93-99 %. Hapen puhtaus vaihtelee valmistustavan mukaan. Happi voidaan valmistaa paikalla tai se voidaan ostaa nestehappena. Mikäli hapenkulutus on yli 20 t/d kannattaa happi valmistaa tehdasalueella kuljettamisen sijaan. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Happidelignifikointi on eksoterminen reaktio jossa vapautuu lämpöä. Lämpöä on arvioitu vapautuvan 2,4 MJ, jokaista liuennutta ligniini kiloa kohden. Yhden kapaluvun alenemisessa arvioidaan vapautuvan lämpöä 12-14 MJ. Happivaiheessa kuluu valkolipeää 0,13 % havupuumassan määrästä ja 0,16 % lehtipuumassan määrästä. Hapenkulutus on yleensä samalla tasolla alkalien kulutuksen kanssa. Hapen ja alkalien määrä vaihtelee keitosta tulevan massan ligniini pitoisuuden ja lopputuote tavoitteen mukaan. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 141.)

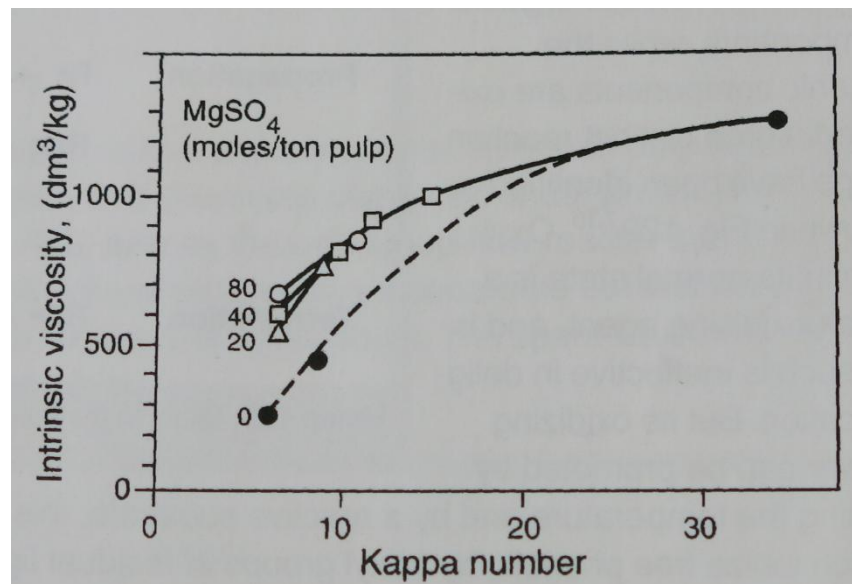
Happivaiheen reaktioissa syntyy sivutuotteina orgaanisia happoja, hiilidioksidia, pieniä määriä hiilimonoksidia ja hieman metanolia. Hiilimonoksidi ja metanoli ovat helposti syttyviä, joten happipitoisuus ei saa olla liian korkea. Korkeassa happipitoisuudessa nämä aineet voivat muodostaa räjähdysherkkiä seoksia. (Metlas 1990, 44-45.)

6.3 Happivaiheen selektiivisyys

Happivaiheen selektiivisyys kuvaa sitä missä suhteessa kemikaalit vaikuttavat ligniiniin ja kuitujen hiilihydraatteihin. Selektiivisyys riippuu pitkälti prosessiolosuhteista ja sellumassan epäpuhtauksista. Esimerkiksi massan joukossa olevat tietyt siirtymämetallit ja orgaaniset yhdisteet heikentävät kuitujen hiilihydraatteja. Siirtymämetallien haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää poistamalla ne massan joukosta. Poisto voidaan toteuttaa esikäsittämällä massa hapolla tai lisäämällä massan joukkoon suoja-ainetta kuten magnesiumsulfaattia ($MgSO_4$). Happokäsittelyä käytetään harvoin, koska se lisää yhden prosessivaiheen lisää. Suoja-aine puolestaan voidaan helposti sekoittaa massan joukkoon, ilman suuria muutoksia tuotantoprosessiin. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 140.)

Suoja-aineita on tutkittu runsaasti ja tähän mennessä testatuista taloudellisesti kannattavimmaksi on havaittu magnesium ionit. Magnesium voidaan lisätä monissa eri muodoissa, mutta magnesiumsulfaatti on yleisimmin käytetty. Magnesiumsulfaatti liuotetaan lämpimän veden joukkoon ja syötetään massan joukkoon ensimmäisen pesuvaiheen jälkeen, ennen happivaihetta. Suoja-ainetta ei tarvita suuria määriä vaan sen osuus massasta on 0,5-1,0 %. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 140.)

Magnesiumin arvellaan toimivan hydroksidi-molekyylin tavoin, jolloin se voi absorboida muita metalli-ioneja tai muodostaa yhdisteitä niiden kanssa. Näin vapaat metalli-ionit eivät pääse toimimaan kuitujen hiilihydraattien hajoamisreaktiossa. Hiilihydraattien hajoamisreaktiota voidaan seurata mittaamalla massan viskositeettia. Kuitujen hiilihydraattien hajotessa massan viskositeetti laskee. (Seppälä ym. 2001, 98,100.)



Kuva 7. Magnesium-ionien vaikutus selektiivisyyteen. x-akselin kappanumero kuvaa massan ligniini pitoisuutta ja y-akseli massan viskositeettia, joka kuvaa kuitujen hiilihydraattien hajoamista. Eri käyrät kuvaavat magnesiumsulfaatin moolimäärää per sellu tonni. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 140.)

Kuvassa 7. näkyvän epälineaarisuuden vuoksi on arvioitu, että muitakin hiilihydraatin hajoamisreaktioita tapahtuu happivaiheessa. Happivaiheen selektiivisyyden on havaittu heikkenevän, kun reaktio jatkuu pidempään. Ligniinin poiston ylittäessä 50 % alkavat sellukuidut hajoamaan heikentäen saantoa ja massan lujuutta. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 140.)

Selektiivisyyteen vaikuttavat myös muut tekijät. Puulajilla ja aikaisemmillä prosessivaiheilla, kuten keitolla on omat vaikutuksen happivaiheen selektiivisyyteen. Tämä johtuu massan joukossa olevista happea sisältävistä reaktiivisista yhdisteistä. Nämä yhdisteet voivat reagoidessaan heikentää kuitujen rakenteessa olevia hiilihydraatteja, mikä heikentää happivaiheen selektiivisyyttä. (Metlas 1990, 45.)

6.4 Prosessiolosuhteet

Happivaiheeseen tuleva massa pestään keiton jälkeen erillisessä pesuvaiheessa. Massan joukossa oleva mustalipeä saadaan näin poistettua. Mustalipeä lisää alkalin ja hapenkulutusta happivaiheessa. Lisäksi massa voidaan myös lajitella keiton jälkeen ennen happivaihetta. Vaihtoehtoisesti lajittelu voidaan suorittaa happivaiheen jälkeen. Lajittelussa poistetaan oksat ja muu kovaksi jäänyt materiaali massan joukosta. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 636.)

Happivaihe ei ole käytettävien kemikaalien osalta kovinkaan monimutkainen prosessi. Käytettäviä kemikaaleja ovat lähinnä alkali, happi ja magnesiumsulfaatti ($MgSO_4$). Happivaiheeseen tuleva massa lämmitetään höyryn avulla. Tavallisesti käytetään lämpötiloja väliltä 80-100 astetta.. (Seppälä ym. 2001, 98-99.)

Käytettävä alkali on hapetettua valkolipeää. Alkalin tarkoituksena on neutraloida syntyvät reaktiotuotteet ja käynnistää massassa olevan ligniinin hapettumisreaktiot. Alkalia ei saa olla liikaa eikä liian vähän. Mikäli alkali loppuu kesken happivaiheen pysähtyvät myös hapettumisreaktiot. Liika alkali puolestaan heikentää myöhempien pesuvaiheiden toimintaa ja vaikuttaa näin valkaisun toimintaan. Liika alkali ja liian korkea lämpötila heikentävät massan saantoa. (Metlas 1990, 42-43.)

Happi syötetään massan joukkoon lievästi ylipaineisena höyryn avulla. Ylipaineinen happi diffusoituu hitaasti kuituihin. Happea ei juurikaan imeydy alkalinen tai massan mukana tulevaan veteen. Hapen sekoittuminen massan joukkoon on hyvin tärkeä tekijä ligniininpoiston kannalta. Sekoittuminen varmistetaan erillisen sekoittimen avulla. Hapettunut ligniini irtoaa kuiduista, jolloin se voidaan poistaa massan joukosta. Happea kuluu 10-35 kg sellu tonnia kohden riippuen massan ligniinipitoisuudesta ja loppuvaaleustavoitteesta. (Seppälä ym. 2001, 99.)

Magnesiumsulfaattia ($MgSO_4$) käytetään suoja-aineena massan joukossa. Magnesiumsulfaattia käytetään erityisesti havupuumassalla. Se annostellaan massan joukkoon yleensä pesuvaiheen jälkeen ennen happivaihetta. Tavallinen magnesiumsulfaatin kulutus on 1,5-2 kg sellutonna kohden. Sen tarkoituksena on estää hiilihydraattien hajoaminen ligniinin hapettuessa, näin massan saantoa voidaan parantaa. (Seppälä ym. 2001, 98-99-100.)

Kuljettuaan happivaiheen reaktoreiden läpi massa pestään. Pesu tulosta kuvataan kemiallisella hapenkulutuksella (COD). COD kuvaa massassa olevan hapettuvan aineen määrää. Massan pesu happivaiheen jälkeen on tärkeää, koska ylimääräiset kemikaalit massassa lisäävät valkaisu- ja kemikaalien kulutusta. Pesutulos riippuu tietysti laitteistosta, mutta tavallinen arvo happivaiheen jälkeen on 4-10 kg COD per massatonna. Happivaiheen jälkeistä alkalista määrää seurataan jäännösalkali mittausten avulla. (Seppälä ym. 2001, 100.)

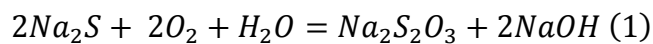
6.5 Valkolipeän hapetus

Happivaiheen reaktiot tarvitsevat happea ja alkalia, jotta reaktiot toimivat oletetulla tavalla. Alkalina voidaan käyttää puhdasta natriumhydroksidia ($NaOH$). Tavallisesti kuitenkin käytetään hapetettua valkolipeää. Tavallisesti happivaiheeseen voidaan syöttää molempia vaihtoehtoja erillisistä linjoista. $NaOH$:ta käytetään normaali tilanteessa vara-aineena. Natriumhydroksidia voidaan käyttää esimerkiksi jos valkolipeän laadussa on ongelmia tai hapetusreaktoria kunnostettaessa. Natriumhydroksidia voidaan joutua käyttämään myös, jos hapetusreaktorin tuotanto ei ole riittävä kuitulinjan tuotantoon nähden. Näin puuttuva hapetettu valkolipeä korvataan $NaOH$:lla. Tällaisissa tilanteissa molempia alka-

leja syötetään yhtä aikaa. Hapetusreaktorin tuotantokapasiteetti voi jäädä liian alhaiseksi, jos happivaiheen rakentamisen jälkeen kuitulinjan tuotantokapasiteettia on nostettu ilman muutoksia hapetusreaktoriin. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Valkolipeä sisältää erilaisia natriumin yhdisteitä, joista kaikki eivät ole hyödyllisiä massan valmistuksessa. Kaikkein haitallisin valkolipeän yhdisteistä on rikkiä sisältävä natriumsulfidi (Na_2S). Rikki lisää hapen kulutusta ja heikentää massanlaatua happidelignifikoinnissa. Rikin takia valkolipeä hapetetaan ennen käyttöä happivaiheessa. Rikki ei poistu valkolipeästä hapetuksessa, mutta se hapetuu natriumsulfaatiksi. Natriumsulfaatti ei reagoi natriumsulfidin tavoin, jolloin valkolipeän joukossa oleva rikki ei ole yhtä haitallista. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Hapetusreaktio:



$$\Delta h_r = 14000 \text{ kJ/kgO}_2$$

Valkolipeän hapetus voidaan toteuttaa joko ilman tai hapen avulla. Happi on ominaisuuksiltaan kaikilta puolin parempi hapetuksen kannalta, mutta se tulee valmistaa tehtaalla tai ostaa ulkopuoliselta toimittajalta. Ilmaa käytetään hapetuksessa pääsääntöisesti, koska sen käyttö on helppoa. Ilmahapetuksen huonoina puolina ovat huono hyötysuhde, mikä johtuu ilman suhteellisen alhaisesta happipitoisuudesta, suuri energiankulutus sekä suuremmasta laitteistosta aiheutuvat ylimääräiset kustannukset. Laitteiston tulee olla suurempi, ilmahapetus on hapella tapahtuvaa hapetusta selvästi hitaampaa. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Valkolipeän hapetuksessa valkolipeä pumpataan kierrätyspumpun avulla hapetusreaktorin alaosaan. Reaktoriin syötetään happea pohjassa olevan syöttösihdin kautta. Tällä tavoin happi ja valkolipeä sekoittuvat keskenään. Pohjalla oleva happi ja valkolipeä kierrätetään sekoittimen avulla reaktorisäiliön yläosaan. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 635.)

Kuten edellä esitetyssä reaktiokaavassa 1. näkyy vapautuu hapetusreaktion seurauksena runsaasti lämpöä. Valkolipeän lämpötila ei saa nousta liian korkeaksi. Valkolipeää joudutaankin jäähdyttämään ennen syöttöä happivaiheeseen. Liian lämmin valkolipeä nostaa happivaiheen lämpötilaa, mikä voi johtaa kuitujen hiilihydraattien vaurioitumiseen. (Seppälä ym. 2001, 98.)

Reaktorissa on noin viiden baarin paine ja lämpötila nousee noin 160 asteeseen hapetuksen aikana. Valkolipeän viipymäaika reaktorissa on noin kaksi tuntia. Hapetus on pääasiassa jatkuvatoimista. Hapetusreaktori toimii erämenetelmällä ainoastaan tyhjää reaktoria käyttöön otettaessa. Tyhjää reaktoria ajoin otettaessa täytyy reaktori lämmitellä matalapaine höyryllä, jotta reaktioolosuhteet saavutetaan. Hapetuksen aikana reaktoriin kertyy kaasuja, jotka puhdistetaan suihkulauhduttimen avulla. (Seppälä ym. 2001, 98.)

6.6 Laitteisto

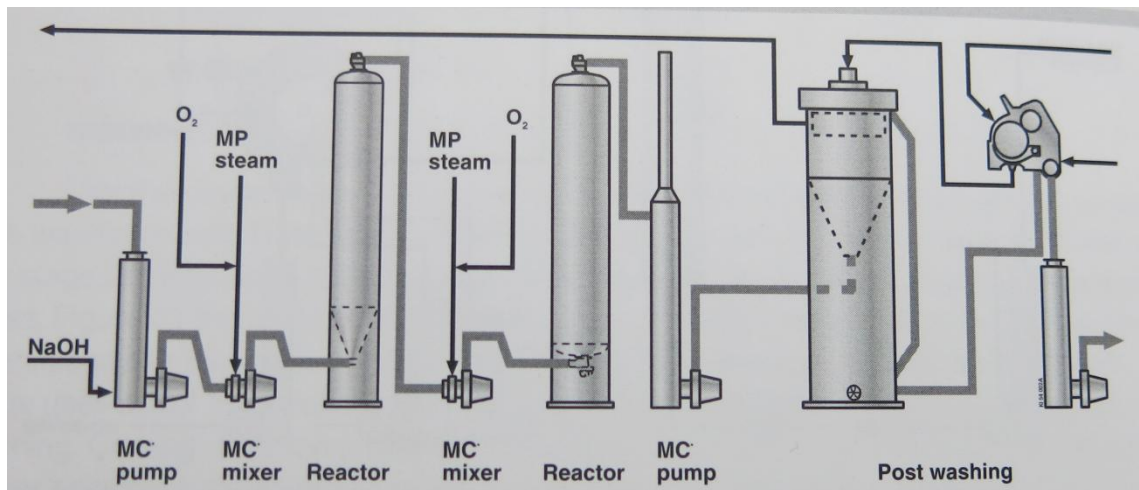
Happivaiheen prosessi ratkaisut voidaan jakaa kahdella tavalla. Prosessi voidaan jakaa massan sakeuden perusteella korkealla sakeudella tai keskisakeudella toimiviin ratkaisuihin. Toinen tapa jakaa ratkaisut on reaktorien määrän mukaan. Tällöin happivaiheessa on yksi tai kaksi hapetusreaktoria. Näitä nimitetään yksi- tai kaksivaiheisiksi järjestelmiksi. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 141.)

Kaikkein tehokkain yhdistelmä on kaksivaiheinen happivaihe, joka toimii keskisakeusalueella. Tällaisen järjestelmän etuina ovat alhaisemmat pääoma kustannukset, massan helppo siirrettävyys (pumpattavuus) ja parantunut selektiivisyys. Prosessin kaksivaiheisuus mahdollistaa tarkemman ligniinin poiston, koska reaktoreiden viipymäaikoja ja reaktoriolosuhteita voidaan seurata ja säätää paremmin kuin yksivaiheisessa prosessissa. (Metlas 1990, 43.)

Tavallisessa kaksivaiheisessa järjestelmässä on pumpu ennen ensimmäistä reaktoria ja tehokas sekoitin ennen kumpaakin reaktoria. Pumpun avulla voidaan säädellä reaktoreiden viipymäaikoja ja tuotantonopeutta. Sekoittimien tehtävänä on sekoittaa alkali, happi, sellumassa ja höyry keskenään. Näin saadaan luotua tasaiset reaktio-olosuhteet. Joissakin tapauksissa reaktoreiden väliin voidaan sijoittaa pesuvaihe. Pesuvaihe on tarpeellinen lähinnä, jos massa sisältää

runsaasti epäpuhtauksia, jotka lisäävät alkalin ja hapen kulutusta. (Metlas 1990, 43.)

Nykyaikaiset kaksivaiheiset järjestelmät mahdollistavat reaktiokinetiikan hyödyntämisen ligniininpoistossa. Reaktio kinetiikan avulla ligniininpoistoa voidaan jatkaa pidemmälle kuin vanhan mallisella yksivaiheisella järjestelmällä. Ligniininpoistoa voidaan jatkaa kaksivaiheisella järjestelmällä pidemmälle, koska saanto ja massan lujuus alkavat heikkenemään vasta suuremmilla ligniininpoistomäärillä. Kaksivaiheisella järjestelmällä lujuusominaisuudet alkavat kärsiä noin 50 % ligniinin poistolla. Yksivaiheisella puolestaan noin 40 % kohdalla. Ligniinin poistoa voidaan jatkaa pidemmälle käyttämällä suoja-ainetta kuten magnesiumsulfaattia. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 636.)



Kuva 8. Kvaernerin kaksivaiheinen happivaihe, mukana myös happivaiheen jälkeinen pesuvaihe. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 640.)

Kuvassa 8. ei näy magnesiumsulfaatin lisäystä, joka tapahtuu ennen happivaihetta olevan pesurin jälkeen. Kuvasta poiketen natriumhydroksidia voidaan lisätä myös reaktoreiden välissä. Tämä voi olla tarpeellista mikäli natriumhydroksidia ei esimerkiksi saada syötettyä tarpeeksi ennen ensimmäistä reaktoria. Tällaisissa tilanteissa alkali voi loppua ennen kuin massa on kulkenut toisen reaktorin läpi, jolloin reaktio ei etene tarpeeksi pitkälle. Mikäli keitosta tuleva massa on pehmeää voidaan alkalin määrä pitää pienenä, jotta reaktio pysähtyy aikaisemmin.

Ensimmäisessä vaiheessa reaktiot tapahtuvat korkeassa paineessa (7-10 baaria), korkeassa alkali pitoisuudessa, lämpötilan ollessa noin 80 astetta. Ensimmäisen reaktorin viipymäaika on lyhyt vain noin 20-40 minuuttia. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu suurin osa ligniinin poistamisesta. Tästä huolimatta ensimmäinen vaihe ei juurikaan vaikuta kaksivaiheisen järjestelmän saantoon tai massan lujuteen. Tämä johtuu pääasiassa lyhyestä reaktioajasta ja poistuvan ligniinin määrästä. (Seppälä ym. 2001, 99.)

Toisessa reaktorissa on korkeampi lämpötila noin 90-100 astetta, paine on alhaisempi noin 3-5 baaria. Viipymäaika toisessa reaktorissa on pidempi ja alkali pitoisuus on alhaisempi. Alhaisemmalla alkali pitoisuudella pyritään jatkamaan ligniinin hapettumisreaktioita mahdollisimman pitkälle ilman, että massan lujusominaisuudet kärsivät. (Seppälä ym. 2001, 99.)

Kaksivaiheisessa happivaiheessa käytettävä alkali voidaan syöttää, joko kaikki ennen ensimmäistä reaktoria tai kemikaali osuus voidaan jakaa ja syöttää osittain ennen ensimmäistä reaktoria ja loput ennen toista. Normaali tilanteessa alkali lisätään kokonaan ennen ensimmäistä reaktoria. Tietyissä tilanteissa esimerkiksi jos keitosta tuleva kappi on korkea, on hyödyllistä lisätä alkalia myös ennen toista reaktoria. Pesun avulla massan joukosta voidaan poistaa reaktiotuotteita ja epäpuhtauksia. Pesun yhteydessä voi olla metallienpoisto, jossa reaktiolle ja massalle haitallisia metalleja poistetaan. Pesu ja metallienpoisto parantaa happivaiheen selektiivisyyttä ja tehostaa sen toimintaa vähentämällä alkalien ja hapenkulutusta. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 635-636.)

Ensimmäinen ja toinen vaihe vastaavat laitteistoltaan hyvin pitkälti toisiaan. Suurin ero on yleensä reaktoreiden koossa, koska toisen reaktorin pitää olla suurempi pidemmän viipymäajan saavuttamiseksi. Kaksivaiheisen järjestelmän etuna on se, että kaksi erillistä reaktoria mahdollistaa reaktio-olosuhteiden paremman optimoinnin eri vaiheiden välillä. Yksivaiheisella järjestelmällä ei saavuteta yhtä pitkälle jatkuvaa ligniininpoistoa. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 142-143.)

6.7 Toimintaan vaikuttavat tekijät

Happivaiheen toimintaan ja tehokkuuteen vaikuttaa neljä päätekijää. Nämä tekijät ovat viipymäaika, lämpötila, sakeus ja paine. Olosuhteet voivat vaihdella käytettävän laitteiston ja vaaleustavoitteen mukaan. Eri tekijät asettavat myös toisilleen rajoitteita. Esimerkiksi viipymäaika ja sakeus vaikuttavat reaktoreiden paineeseen. Nopea tuotantotahti ja suuri sakeus nostavat painetta, mikä liian korkealle noustessa voi pysäyttää koko happivaiheen, Prosessi olosuhteet vaihtelevat myös sen mukaan onko kyseessä yksi- vai kaksivaiheinen prosessi. Yksivaiheisella järjestelmällä käytetään pitempiä viipymäaikoja ja korkeampaa lämpötilaa kuin kaksivaiheisella. Eri laitevalmistajien prosessiratkaisuissa on myös eroja esimerkiksi Ahlstromin ja Metson (Sunds defibrator) ratkaisut eroavat toisistaan viipymääjan ja hapen syötön jaossa eri vaiheiden välillä. Happea annostellaan noin 10-35 kg jokaista sellu tonnia kohden. (Seppälä ym. 2001,98-99.)

Sundsin kaksivaiheisen happivaiheen olosuhteet on esimerkiksi määritelty seuraavasti. Viipymäaika ensimmäisessä vaiheessa on 20-30 minuuttia ja toisessa vaiheessa 60-80 minuuttia. Viipymäaika voi vaihdella sen hetkisen tuotantovauhdin mukaan. Hitaassa ajossa viipymäaika on korkeampi kuin maksimi tuotannolla. Pitempi viipymäaika johtaa pehmeämpään massaan. Viipymääjan vaihtelu on suurempi, mitä suurempi maksimi tuotanto on. Happivaiheen reaktiot voimakkaita, mutta alkavat hidastua 45-60 minuutin kuluttua. (ym. 2001, 99.)

Lämpötila on ensimmäisessä vaiheessa 80-85 astetta ja toisessa vaiheessa 90-100 astetta. Haluttu lämpötila saavutetaan matalapainehöyryn avulla. Happivaiheen reaktioissa vapautuu lämpöä, minkä seurauksena toisessa reaktorissa on korkeampi lämpötila. Korkeampi lämpötila tehostaa reaktioita, mikä johtaa alempaan ligniini pitoisuuteen. Lämpötila ei kuitenkaan saa nousta liian korkealle (105 astetta tai yli), koska se vaikuttaa negatiivisesti massansaantoon. (Seppälä ym. 2001,98- 99.)

Sakeus vaihtelee sen mukaan onko kyseessä keskisakeusalueella vai suursakeus alueella toimiva järjestelmä. Suurin osa prosesseista keskisakeusalueella toimivia, jolloin sakeus on väliltä 10-15 %. Suursakeuskäsittelyn ongelmina ovat

suuret kustannukset, massan lujuushäviöt ja räjähdysvaara. Massansakeus vaikuttaa happivaiheen ajettavuuteen. Liian sakea massa voi aiheuttaa tukoksia tai muuten häiritä prosessin kulkua. (Seppälä ym. 2001,98.)

Prosessipaineeksi ilmoitetaan ensimmäisessä reaktorissa 8-10 baaria ja toisessa 3-5 baaria. Reaktorin paineet vaihtelevat massan sakeuden ja tuotanto vauhdin mukana. Paineen pitää kuitenkin aina pysyä riittävän korkeana, jolla taataan oikeat reaktio olosuhteet hapettumiselle. Liian korkealle nouseva reaktori paine pysäyttää yleensä koko happivaiheen, mikä johtaa tuotannon menetyksiin. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 637.)

Näiden neljän happivaiheeseen vaikuttavan tekijän lisäksi on syytä tarkkailla toisen reatorin läpi käyneen massan pH:ta ja jäännösalkali pitoisuutta. Mikäli pH ja jäännösalkali nousevat hyvin korkealle voidaan olettaa käytettävän liikaa alkalia. Liika alkali ei ehdi reagoimaan tai sitä ei tarvita, jolloin se jää massan joukkoon. Korkean alkali-pitoisuuden omaavaa massaa on vaikeampi pestä ja voi näin ollen aiheuttaa ongelmia valkaisuissa ja lajittelussa. (Metlas 1990, 44.)

6.8 Prosessinohjaus

Happivaiheen toiminnanohjaus perustuu haluttuun massan kappareduktioon. Happivaiheen ohjauksen toimintaan kuuluu myös prosessin pH:n pitäminen tavoitearvojen sisällä. Säädot toteutetaan säätämällä alkalin ja hapen määrää sekä nostamalla tai laskemalla reaktiolämpötiloja tarpeen mukaan. Alkalin määrä säädetään yleensä tulevan massan kappaluvun ja lähtevän massan kappaluvun perusteella. Happimäärä määräytyy yleensä alkali annoksen perusteella, koska ilman happea ylimääräinen alkali on vain haitallista. Lämpötilaa säädelään lisättävän höyryn määrällä, joka yleensä on sidottu tuotantomäärään ja tulevaan kappaan tai suoraan käytettävään alkalimäärään. (Metlas 1990, 106,108.)

Prosessin ohjauksessa käytettävä säätöpiiri muodostuu prosessin toimilaitteista, mittausantureista, lähettimistä ja säätimistä. Säädin ohjaa toimilaitetta analogisilla viesteillä, jollin toimilaitte vaikuttaa haluttuihin prosessin muuttujiin. Näitä muuttujia ovat esimerkiksi paine, lämpötila, pinnankorkeudet ja venttiilikulmat. Prosessin ollessa käynnissä muuttujiin vaikutetaan usein samanaikaisesti.

Muuttujia mitataan jatkuvasti tietyin aikaväleihin ja tuloksia verrataan säätimellä oleviin asetusravoihin. Mikäli mitattu arvo poikkeaa oletusravosta, laskee säädin erotussuureen perusteella toimilaitteen ohjaukseen tehtävät muutokset. (OAS 2009.)

Prosessin säätöpiireissä hyödynnetään takaisinkytkentää, jonka tarkoituksena on poistaa eri häiriöiden vaikutusta säätimen toimintaan. Takaisinkytkentää hyödynnetään, kun piirinojaus on automaattilla, jolloin säätöpiiri on suljettu. Takaisin kytkentää ei käytetä käsiohjauksen yhteydessä. (OAS 2009.)

Säätöpiirin toimintaa pyritään lisäksi tehostamaan myötäkytkennän avulla. Myötäkytkennän tarkoituksena on korjata ohjaussuuretta ennen kuin mahdollisten häiriöiden vaikutus alkaa näkyä. Myötäkytkennässä on tärkeää, että ohjauksen ja säädettävän muuttujan välinen viive ei ole suurempi kuin häiriön ja ohjattavan muuttujan välinen viive. (OAS 2009.)

6.9 Happivaiheen toiminnan optimointi

Happivaiheen optimointi mahdollistaa tehokkaan ligniininpoiston, jonka ansiosta prosessia voidaan ajaa suuremmalla kappareduktioasteella ilman, että saattavan sellumassan viskositeetti ja saanto kärsivät liikaa. Kappareduktion suuri skaala ja pieni hajonta mahdollistavat sellulle asetettujen laatuvaatimusten saavuttamisen. Happivaiheesta poistuvan massan ligniini pitoisuuden ollessa pieni, voidaan valkaisuun käytettäviä kemikaaleja säästää alentaen näin kustannuksia. Valkaisunkemikaalien käytön aleneminen pienentää jätevesikuormaa, joka sellutehtaalta syntyy. (Gullichsen & Paulapuro 2000, 637-638.)

Happivaiheessa käytettävä alkalimäärä tulee huomioida, koska liiallinen alkali määrä nostaa pesureiden kuormitusta, alentaen näin massan puhtautta. Alkalimäärä ei saa olla myöskään liian alhainen, koska ligniini ei tällöin ole liukoises- sa muodossa, jolloin sitä ei voida poistaa pesussa. Tätä kutsutaan ligniinin takaisin saostumiseksi. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984, 58.)

7 Happivaiheen koeajot

7.1 Työn taustaa

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on luoda koeajosuunnitelma sellutehtaan happivaiheen toiminnan tehostamista varten. Koeajoja ei ole toteutettu, ja kaikki mitä mahdollisista tuloksista on kirjoitettu, on kirjoittajan omaa spekulatiota. Kaksivaiheisten happivaiheiden toiminnassa ei ole juurikaan suuria eroja. Yleisin toimintamalli kaksivaiheiselle happivaiheille on syöttää alkali sellumassan joukkoon ennen reaktoreita. Reaktoreiden välissä alkalia lisätään tavallisesti vain ongelmatilanteissa.

Tässä työssä suunniteltavalla koeajosarjalla on tarkoitus tutkia voidaanko happivaiheen toimintaa tehostaa syöttämällä osa alkalista reaktoreiden välissä. Tarkoituksena on pyrkiä tehostamaan happivaiheen toimintaa parantamalla kappareduktiota. Parantamalla kappareduktiota voidaan alentaa valkaisuun kuormitusta. Koeajoista saatavien tulosten tarkoituksena on löytää ajomalli, jonka avulla happivaiheen kappareduktiota saadaan laskettua. Mikäli tällä koeajosarjalla havaitaan olevan positiivisia vaikutuksia, voidaan seuraavaksi tutkia happivaiheessa käytettävää kemikaaliannosta ja arvioidaan voidaanko sitä tehostuneen toiminnan takia pienentää.

Tässä työssä suunnitellaan myös toinen koeajosarja, jonka tarkoituksena on tutkia lämpötilan vaikutusta kappareduktioon. Korkeampi lämpötila parantaa tavallisesti kappareduktiota, mutta aiheuttaa ongelmia massanlaadulle. Koeajoilla pyritään löytämään sopiva lämpötila, jossa massan ominaisuudet täyttävät laatuvaatimukset ja reaktio tapahtuu riittävällä nopeudella.

7.2 Happivaiheen säädöt

Happivaiheen toimintoja säädetään niin sanotun reseptisäädön avulla. Sääto ohjaa kemikaaliannosta ja lämpötilaa prosessiin tulevan massan määrän, kapan, pesutuloksen ja sakeuden perusteella. Näiden muuttujien perusteella sääto laskee alkalin ja hapen määrän sekä tavoitelämpötilan. Reseptisääto toimii integroituna osana koko prosessin ohjausjärjestelmää. Tarvittavat arvot sääto laskee asetettujen reseptitaulukoiden avulla.

Kemikaalina käytettävän alkalin annos määräytyy happivaiheeseen tulevan massan kapan mukaan. Kappaa mitataan tavallisesti 10-20 minuutin välein. Tavallisissa olosuhteissa alkaliannos muuttuu säädön perässä automaattisesti, mutta jos kapan arvo vaihtelee suuresti, pitää operaattorin hyväksyä kapan muutos manuaalisesti. Näin voidaan vähentää virheellisen mittauksen aiheuttamia ongelmia. Alkaliannoksen säätöön voidaan lisätä myös muita muuttujia, kuten sakeus, viipymäaika sekä pesutulos. Näiden muuttujien käyttö on järjestelmäkohtaista. Viipymäajan kasvaessa alkaliannosta pienennetään, jotta reaktio ei jatku liian pitkälle. Sakeuden kasvaessa alkaliannosta nostetaan. Pesutuloksen ollessa korkea tiedetään, että kaikki alkali ei reagoi, jolloin alkaliannosta tulee pienentää.

Happivaiheen lämpötilan säätöön vaikutetaan viipymäajalla ja tulevan massan kapalla. Lämpötilan säädöllä säädetään massan lämpötilaa ennen ensimmäistä reaktoria. Massan lämpötila nousee reaktioiden seurauksena. Tämän takia tulevan massan tai hapetetun valkolipeän lämpötila ei voi olla liian korkea, koska liian korkea lämpötila heikentää massan ominaisuuksia. Happivaiheen jälkeisen massan lämpötila pyritään pitämään alle 105 asteessa. Tulevalla massalla lämpötila on tavallisesti väliltä 90-95 astetta. Sääto toimii siten, että tulevan kapan noustessa myös lämpötilaa nostetaan. Lämpötilaa voidaan joutua nostamaan myös viipymäajan laskiessa. Tällä pyritään nostamaan reaktionopeutta ja siten tehostamaan kappareduktiota.

Hapenmäärä on tavallisesti sidottu alkaliannokseen. Sääto pyrkii laskemaan tarvittavan hapenmäärän, joka tarvitaan alkaliannoksen hapettamiseen. Hapenniannokseen voidaan tehdä tasokorjauksia operaattorin toimesta, jos happivai-

heen jälkeinen pH-taso poikkeaa pidemmän aikaa tavoite arvosta (noin 10). Hapenmäärän säätö ottaa huomioon ennen happivaihetta olevan pesurin pesutuloksen. Pesutulos ilmaisee COD-kuormitusta. Korkeampi pesutulos tarkoittaa korkeampaa hapenkulutusta, jonka takia hapenmäärää tulee kasvattaa.

7.3 Suoritettavat analyysit ja mittaukset

Koeajojen tarkoituksena on löytää sopiva kemikaalijakosuhte alkalien syöttämiselle. Toisen koeajosarjan tarkoituksena on tutkia, voidaanko lämpötilaa nostamalla pienentää tarvittavaa alkaliannosta ilman, että massan laatu kärsii liikaa. Koeajojen tuloksia seurataan kappareduktion, pH:n ja jäännösalkalin arvoja seuraamalla. Koeajot tulee toistaa useita kertoja, jotta niistä saatavia tuloksia voidaan pitää luotettavina.

Kemikaalijaon koeajoissa tarkoitus on syöttää osa alkaliannoksesta massanjoukkoon ensimmäisen reaktorin jälkeen. Useissa prosessiratkaisuissa ennen toista reaktoria syötettävän alkalien määrä on rajoittunut laite ratkaisuiden takia. Tämän vuoksi sopiva maksimi alkalisuhte, jota koeajoissa voidaan soveltaa on 70 % alkalista ensimmäiseen reaktoriin ja 30 % toiseen. Koeajot voidaan aloittaa syöttämällä kaikki alkali ensimmäiseen reaktoriin. Koeajon aikana voidaan edetä asteittain nostaen ennen toista reaktoria syötettävän alkalien osuutta 5 % välein. Jokaista koeajon vaihetta tulee ajaa riittävän pitkä aika, jotta muutokset varmasti näkyvät. Alkalisuhteita voidaan muuttaa koeajon aikana 2-3 tunnin välein olettaen, että tuotantovauhti on riittävä. Lopuksi parhaaksi havaitulla jakosuhteella voidaan ajaa pidempi jakso, jonka tuloksia voidaan verrata pitkän aikavälin arvoihin.

Sopivan alkalisuhteen löytymisen jälkeen voidaan tutkia, voidaanko lämpötilalla vaikuttaa positiivisesti kappareduktioon, jolloin alkaliannosta voidaan mahdollisesti pienentää. Lämpötilan koeajoissa on tärkeää, että tuleva kappale ja alkaliannos pysyvät mahdollisimman vakioina. Koeajot voidaan aloittaa 86 asteesta ja lämpötilaa nostetaan kahden asteen välein. Lämpötilaa voidaan nostaa niin kauan kuin toisesta reaktorista ulos tulevan massan lämpötila pysyy alle 105 asteessa.

Koeajojen aikana prosessin toimintaa voidaan seurata valvomosta ohjauskäyttöliittymän avulla. Seuraamisen lisäksi prosessista tulee ottaa näytteitä tasaisin väliajoin. Näytteet ovat tärkeä osa koeajoa ja niiden avulla pystytään seuraamaan tärkeitä muuttujia, kuten pH:ta ja jäännösalkalia. Kappareduktiota voidaan seurata on-line-mittauksilla, eikä sen mittaaminen laboratoriomenetelmällä ole välttämätöntä.

7.4 Referenssinäytteet

Ennen koeajojen suorittamista happivaiheesta on otettava referenssinäytteitä, joihin koeajojen tuloksia voidaan verrata. Näitä näytteistä saadaan lähtökohdat prosessin toiminnan tehostamiselle. Referenssinäytteiden tuloksia voidaan verrata pidemmän ajan mittauksiin, mikäli niitä on saatavilla. Mikäli referenssinäytteet poikkeavat runsaasti pitkän aikavälin tuloksista ilman, että prosessiin on tehty merkittäviä muutoksia, kannattaa referenssinäytteet uusia. Referenssinäytteiden tuloksia voidaan verrata myös linjassa oleviin mittauksiin, jolloin linjassa olevien mittauksien tarkkuudesta saadaan jonkinlainen arvio.

Referenssinäytteet otetaan luonnollisesti samasta paikasta kuin varsinaiset koeajojen aikaiset näytteet. Näytteet voidaan ottaa toisen reaktorin jälkeen ennen massasäiliötä tai massasäiliön jälkeen ennen pesuria. Tärkeää näytteenotossa on ottaa riittävän suuri näyte aina samalla tavalla. Näin minimoidaan näytteenoton vaikutus näytteisiin. Otetuista näytteistä analysoidaan massan pH, jäännösalkali ja kappa. Kappaa ei välttämättä tarvitse mitata, jos linjassa olevien kappamittareiden arvioidaan olevan riittävän tarkkoja. pH:n arvon tulisi olla normaali tilanteessa noin 10 ja jäännösalkalin määrä vaihtelee tehdaskohtaisesti, mutta sitä tulee olla toimivassa prosessissa aina jonkin verran. Jäännösalkalin määrä mitataan mg/l.

Referenssi näytteitä on hyvä ottaa aina ennen muutosten tekemistä, jotta ei ole epäselvyyttä, mistä linjan muutokset johtuvat. Näitä ennen koeajoa tehtäviä mittauksia kannattaa ottaa ennen happivaihetta ja happivaiheen jälkeen. Mitattavat muuttujat ovat samat kuin aiemminkin, pH ja jäännösalkali. Näiden lisäksi voidaan mitata myös pesurin jälkeinen kemiallinen hapenkulutus (COD).

7.5 Koeajot

Koeajot voidaan suorittaa askelkoeajoina. Tutkittavan muuttujan arvoa vaihdetaan tasaisin välein. Koeajojen aikana otetaan näytteitä ennen happivaihetta ja happivaiheen jälkeen. Näytteistä mitataan ainakin massan pH ja jäännösalkali. Koeajojen aikana seurataan myös kappareduktiota, jonka arvoja saadaan jatkuvasti prosessiin kuuluvista mittauksista. Ensimmäinen koeajoissa tarvittava kappamittaus on yleensä keiton jälkeen ennen happivaihetta ja toinen tarkasteltava kappamittaus on happivaiheen jälkeen. Happivaiheessa voi olla kappamittaus myös reaktoreiden välissä, jonka arvoja voidaan seurata. Tarvittavat mittaukset tulee ottaa linjasta mahdollisimman läheltä happivaihetta. Näytteenotto- paikka voi vaihdella tehdas-/toimittajakohtaisesti.

Koeajon tuloksien tarkkuuden ja vertailukelpoisuuden kannalta on tärkeää, että koeajo-olosuhteet pysyvät mahdollisimman vakioina koeajojen ajan. Ensinnäkin massan tulee olla samaa lajia koko koeajon ajan. Massan laji ei esimerkiksi saa vaihtua mäntymassasta sekahavumassaksi kesken ajon. Myös massan tavoite- laadun tulisi pysyä vakiona koeajojen ajan. Tämä ei ole aina mahdollista, minkä vuoksi koeajoja suunniteltaessa on otettava huomioon tehtaan tuotantosuunni- telma kyseiselle ajalle.

Koeajon aikana reaktio-olosuhteiden tulee pysyä mahdollisimman vakioina. Eni- ten tähän voidaan vaikuttaa happivaiheeseen tulevan massan kapalla. Tulevan massan kappaa vaikuttaa useisiin happivaiheen säätöihin. Sopiva tulevan kappan arvo on tehdaskohtainen, mutta sopiva arvo löytyy usein väliltä 25-35. Happi- vaiheesta lähtevän kappan tavoitearvo tulee pitää vakiona, normaali 12-15. Ta- voiteasetus vaikuttaa alkalien ja hapen annoksiin sekä lämpötila säätöön, minkä takia sen tulee olla vakio koeajojen ajan.

Muita muuttujia, jotka tulee pitää mahdollisimman vakioina, ovat hapen ja alka- lin korjauskertoimet, joilla hienosäädetään alkali- ja happiannoksia. Lämpötila- asetusta voidaan pitää säädöllä tai vakioasetuksella kemikaalisuhdetta tutkittaes- sa. Lämpötilan muutoksen vaikutusta tutkittaessa lämpötilasäätö tulee ottaa pois päältä ja lämpötila säätää manuaalisesti.

Reaktoreiden olosuhteet pyritään pitämään mahdollisimman vakioina molemmissa koeajosarjoissa. Reaktoreiden paineen tulee pysyä mahdollisimman vakioina. Reaktoreiden paineen voidaan vaikuttaa massan sakeudella ja viipymäajalla. Viipymäaikaan voidaan vaikuttaa pitämällä tuotanto vakiona. Sakeus määräytyy pitkälti ennen happivaihetta olevan DD-pesurin toiminnan perusteella. Sakeutta voidaan muuttaa pesurin poistokaavarin laimennusta säätämällä.

Koeajot aloitetaan alkalisuhteen koeajoilla. Tarkoitus, on tutkia voidaanko alkalisuhdetta muuttamalla tehostaa happivaiheen toimintaa. Koeajojen aluksi tarkistetaan prosessiolosuhteet ja todetaan ovatko, ne sopivat koeajoja varten. Ensimmäisenä alkali syötetään kokonaan ennen ensimmäistä reaktoria. kahden tai kolmen tunnin välein, alkalin jakosuhdetta eri vaiheiden välillä aletaan muuttamaan viisi prosenttia kerrallaan.

Koeajon erivaiheiden pituus voi vaihdella viipymäajan ja tuotannon takia. Alkalisuhdetta muutetaan asteittain kunnes jako suhde on 70/30. Alkalisuhteen muutos on esitetty taulukossa 3. Mittauksia voidaan jatkaa pitemmälle, mikäli prosessilaitteet mahdollistavat sen. Joissakin tapauksissa ei päästä edes tähän jakosuhteeseen. Koeajon aikana tutkitaan, kuinka alkalijaon muuttaminen vaikuttaa: kappareduktioon, lähtevään kappatasoon, pH:hon ja jäännösalkaliin.

Vaihe	1. Reaktorin alkaliannos kokonaismäärästä.	2. Reaktorin alkaliannos kokonaismäärästä	Tuleva kappa	Lähtevän kappan tavoitearvo	Tulevan massan sakeus	Tulevan massan lämpötila
1	100 %	0 %	25-35	12-15	10-15%	88-92°C
2	95 %	5 %	25-35	12-15	10-15%	88-92°C
3	90 %	10 %	25-35	12-15	10-15%	88-92°C
4	85 %	15 %	25-35	12-15	10-15%	88-92°C
5	80 %	20 %	25-35	12-15	10-15%	88-92°C
6	75 %	25 %	25-35	12-15	10-15%	88-92°C
7	70 %	30 %	25-35	12-15	10-15%	88-92°C

Taulukko 3. Alkalisuhteen koeajon muuttujat ja olosuhteet.

Taulukossa 3. ei ole esitetty happivaiheen viipymäaikaa, alkali- tai happimäärää, koska nämä ovat tehtaasta riippuvia tekijöitä. Viipymäaika, alkali- ja happimäärä riippuvat suoraan tehtaan tuotantomäärästä. Koeajon vaiheiden kestoa ei ole esitetty samasta syystä. Massan sakeuden tulee olla väliltä 10-15 % ja pysyä vakiona koeajojen eri vaiheissa. Uuteen koeajo vaiheeseen voidaan siirtyä, kun ollaan varmoja, että edellinen vaihe on läpäissyt koko happivaiheen. Jos tuotanto pysyy vakiona koko koeajon ajan, voidaan vaihetta muuttaa tasaisesti kahden tai kolmen tunnin välein.

Sopivan alkalisuhteen löytymisen jälkeen voidaan tutkia lämpötilan vaikutusta kappareduktioon. Tarkoituksena on selvittää, mahdollistaako korkeampi lämpötila pienemmän alkaliannoksen käytön. Koeajot toteutetaan vakioalkalisuhteella olosuhteiden ollessa mahdollisimman vakiot. Lämpötilasäätö säätelee massan

joukkoon ohjattavan matalapainehöyryn määrää. Lämpötilaa voidaan koeajojen aikana nostaa asteittain tai kahden asteen välein sen mukaan kuinka monta mittauspistettä halutaan. Lämpötilan muuttaminen ja reaktio-olosuhteet on esitetty taulukossa 4. Reaktion tärkein lämpötila on toisen reaktorin jälkeisen massan lämpötila, joka ei saa nousta liian korkealle tai massan laatu kärsii. Koeajot voidaan aloittaa alhaisella lämpötilalla. Sopiva aloitus arvo voisi olla 88 astetta. Lämpötilaa nostetaan kahden kolmen tunnin välein, kunnes toisen reaktorin jälkeinen lämpötila alkaa olla liian korkea. Koeajon aikana tutkitaan kappareduk-tiota ja jäännösalkalin määrää. Koeajonaikaisista näytteistä pyritään myös mit-tamaan massan viskositeetti, joka antaa kuvan siitä kuinka pitkälle ligniinin pois-toprosessi on edennyt.

Vaihe	Tulevan massan lämpötila	Tuleva kappa	Lähtevän kappan tavoitearvo	Tulevan massan sakeus	Alkalisuhde
1	86 °C	25-35	12-15	10-15%	Vakio
2	88 °C	25-35	12-15	10-15%	Vakio
3	90 °C	25-35	12-15	10-15%	Vakio
4	92 °C	25-35	12-15	10-15%	Vakio
5	94 °C	25-35	12-15	10-15%	Vakio
6	96 °C	25-35	12-15	10-15%	Vakio
7	98 °C	25-35	12-15	10-15%	Vakio
8	100 °C	25-35	12-15	10-15%	Vakio

Taulukko 4. Lämpötilan koeajon muuttuja ja olosuhteet.

Kuten taulukon 3. yhteydessä on mainittu monet koeajoon vaikuttavat tekijät määräytyvät tehtaan tuotannon perusteella. Alkalisuhteen voidaan käyttää ensimmäisen koeajosarjan perusteella määritettyä alkalisuhdetta. Tärkeää on pitää alkalisuhde vakiona. Vaiheiden muuttamiseen pätevät samat tekijät kuin alkalisuhteen koeajoissa.

7.6 Varmistuskoeajot

Koeajojen suorittamisen jälkeen mittausten onnistumista voidaan tutkia varmistuskoeajojen avulla. Varmistuskoeajo voidaan suorittaa valitsemalla tuloksista parhaimmat arvot ja ajamalla näillä arvoilla pidempi jakso, josta saadaan vertailukelpoisia tuloksia. Näitä tuloksia voidaan verrata pitkän aikavälin mittauksiin, jos niitä on saatavilla. Varmistuskoeajojen yhteydessä mitataan näytteistä samoja muuttujia kuin varsinaisten koeajojen yhteydessä. Mitattavia tekijöitä ovat pH, alkalijäännös ja kappareduktio. Varmistuskoeajojen yhteydessä kannattaa myös kiinnittää erityistä huomiota massan laatuun. Massan laatua voidaan seurata varsinaisten koeajojen yhteydessä myös, mikäli sen mittaaminen onnistuu järkevällä ajankäytöllä ja käytössä olevilla resursseilla, ilman vaikutuksia muun tehtaan toimintaan. Massan laatua voidaan seurata viskositeetin avulla. Viskositeetista saadaan kuva, kuinka pitkälle kuitujen hiilihydraattien hajoaminen on edennyt. Liian alas pudonnut viskositeetti tarkoittaa sitä, että massan lujuusominaisuudet ovat heikenneet liikaa. Massan lujuusominaisuuksia voidaan mitata tarkemminkin.

7.7 Minkälaisia tuloksia koeajoilta voidaan odottaa?

Koeajoja ei ole suoritettu tämän työn puitteissa. Kaikki tuloksiin liittyvä on kirjoittajan omaa pohdintaa mahdollisista tuloksista. Tämän työn tarkoituksena oli keskittyä koeajojen suunnitteluun.

Kemikaalijaon tutkimiseen tarkoitetun koeajosarjan tulosten tarkoituksena on selvittää, voidaanko kemikaalijakoa muuttamalla parantaa alkalien käyttöä prosessissa. Koeajot voivat mennä usealla eri tavalla. Ensinnäkin koeajoista voidaan saada selviä positiivisia tai negatiivisia tuloksia. Tällaisten tulosten tapauksessa koeajojen voidaan katsoa onnistuneen, koska tuloksista on selvästi havaittavissa muutosten vaikutus prosessiin. Koeajojen tulokset ovat positiivi-

set, mikäli alkalijäännös ja pH ovat korkeampia kuin referenssinäytteistä, kappareduktion pysyessä referenssitasolla tai parantuessa. Koeajojen tulokset ovat negatiiviset, jos alkalijäännös on alhaisempi ja pH matalampi. Alhaisempi alkalijäännös tarkoittaa suurempaa alkalin kulutusta, mikä on prosessin optimoinnin kannalta haitallista. Negatiivinen koeajotulos on myös kappareduktion heikkeneminen. Positiivisen tuloksen tapauksessa voidaan tutkia vaikuttaako alkalianoksen pienentämisen kappareduktioon. Positiivisen tuloksen tapauksessa alkalia on ylimäärin ja pienempikin määrä voi riittää tarvittavan kappareduktion saavuttamiseen. Jäännösalkali ei saa laskea liian alas, sillä massan joukossa pitää olla jonkin verran alkalia muita vaiheita varten. Negatiivinen tulos tarkoittaa sitä, että alkalijaon muuttamisesta ei ole hyötyä prosessin kannalta. Siitä voi päinvastoin olla haittaa.

Alkalijaon muuttaminen ei välttämättä vaikuta merkittävästi tuloksiin kumpaankaan suuntaan. Tällöin saatavat mittaustulokset ovat hyvin referenssiarvoja, ja koeajojen perusteella voidaan todeta, ettei alkalijaon muuttamisella ole positiivisia eikä negatiivisia vaikutuksia. Tämä ei kuitenkaan tarkoita, että koeajot olisivat olleet turhia. Tietoa voidaan hyödyntää esimerkiksi häiriötilanteissa, joissa alkalin syöttö ensimmäiseen reaktoriin on rajoittunut, jostain syystä.

Koeajoista ei välttämättä saada minkäänlaisia selviä tuloksia, jolloin jokin osa koeajon toteutuksesta on epäonnistunut. Epäonnistuneiden koeajojen tuloksista ei voida tulkita mitään vaan niistä voi olla haittaa. Huonot tulokset voidaan erottaa muista siten, että ne harvoin korreloivat toisiaan millään tavoin. Mittausten arvot saattavat heitellä runsaasti eikä niiden välillä voida havaita minkäänlaista riippuvuutta. Epäonnistuneiden koeajojen tapauksessa on tärkeää löytää ne tekijät, josta vialliset tulokset johtuvat. Virheen aiheuttajan havaitsemisen jälkeen se poistetaan/korjataan ja koeajot toteutetaan uudelleen.

Koeajojen voidaan katsoa onnistuneen, jos niistä saadaan tuloksia, joiden perusteella voidaan päättää, kannattaako happivaiheen toimintaa muuttaa. En henkilökohtaisesti usko alkalijaon muuttamisen vaikuttavan suuresti happivaiheen toimintaan. Syynä tälle on toisen reaktorin suhteessa alhaisempi paine. Mikäli molemmat reaktorit toimisivat ensimmäisen reaktorin tavoin, vaikuttaisi

alkaliin muuttaminen positiivisesti happivaiheen toimintaan. Tasaisempi alkalimäärä mahdollistaisi tehokkaamman ligniininpoiston.

Lämpötilan vaikutusta tutkivissa koeajoissa voidaan saada samalla tavalla lajiteltavia tuloksia kuin alkaliin koeajoilla. Positiivisissa ja negatiivisissa tuloksissa lämpötilan muuttaminen vaikuttaa selvästi jäännösalkaliin, kappareduktioon ja massan viskositeettiin. Positiivisissa jäännösalkalin määrä kasvaa, kappareduktio paranee ja viskositeetti pysyy laatuvaatimukset täyttävällä tasolla. Negatiivisissa tuloksissa jäännösalkalin määrä pienenee, kappareduktio heikkenee tai massan viskositeetti laskee liian alas.

Lämpötilan koeajoissa voidaan saada tuloksia, joissa lämpötilan muuttaminen ei vaikuta millään tavoin seurattaviin muuttujiin. Tällaiset tulokset voidaan luokitella epäonnistuneiksi, jolloin koeajot tulee toistaa, koska lämpötilan muuttaminen vaikuttaa käytännössä aina sellumassaan. Koeajojen toteutus voi myös epäonnistua täysin, jolloin ei saada minkäänlaisia selviä tuloksia.

Uskon lämpötilan muuttamisen vaikuttavan selvästi sellumassaan. Lämpötilan nostaminen todennäköisesti nostaa massan kappareduktiota, mutta alentaa massan viskositeettia heikentäen sen lujuusominaisuuksia. Jossakin vaiheessa massan lujuusominaisuudet alkavat laskea liika, jolloin lämpötilan nostamisesta ei ole enää hyötyä. Lämpötilan nostaminen vaikuttaa todennäköisesti enemmän alhaisemmilla tuotantomäärillä pidemmällä viipymäajalla. Tuotantomäärien noustessa lämpötila on todennäköisesti jo ylärajoilla, jolloin sitä ei voida enää merkittävästi nostaa. Uskon, että korkeampi lämpötila mahdollistaa alkaliannoksen pienentämisen, mikäli alkaliä käytettiin aikaisemmin runsaasti ylimäärin.

8. Yhteenveto

Tässä työssä suunniteltiin koeajot happivaiheen toiminnan optimointia varten. Koeajoja ei suoritettu tämän työn puitteissa, vaan työssä keskityttiin koeajojen suunnitteluun. Työssä haluttiin havainnollistaa, minkälaiset tekijät vaikuttavat happivaiheen toimintaan ja kuinka ne tulee ottaa huomioon koeajoja suunniteltaessa. Koeajot on suunniteltu yleisellä tasolla happivaiheen teoreettisen toiminnan perusteella. Koeajoja toteutettaessa tulee ottaa huomioon myös tehdaskohtaiset muuttujat, jotka voivat vaikuttaa koeajoihin.

Happivaiheen kemikaalikulutusta on mahdollista tehostaa prosessia optimoimalla. Tähän pyritään suunniteltujen koeajojen avulla. Koeajojen on tarkoitus tutkia, voidaanko käytettävää alkalimäärää pienentää prosessiin tehtävien muutosten avulla.

Nykyinen happivaiheen toiminta perustuu tiettyyn ligniinin poistotasoon, joka rajoittaa happivaiheen toimintaa. Happivaiheen toiminnan tehostamista tutkittaessa on aina otettava huomioon prosessin selektiivisyys ja vaikutus massan laatuun. Happivaiheen toimintaa voidaan varmasti tehostaa nykyisestä, mutta massan lujuusominaisuudet kärsivät liikaa. Tämän takia happivaiheen tehostamista varten on tärkeää löytää tehokkaampia menetelmiä kuitujen hiilihydraattien suojaamiseksi.

Tulevaisuudessa happivaiheen kehittäminen tulisi keskittää kuitujen suojaamiseen prosessin aikana. Mikäli saantoa pystytään parantamaan suurella kappa-reduktiolla, on mahdollista merkittävästi tehostaa happivaiheen toimintaa. Mikäli löydetään menetelmä, jolla happivaiheen saantoa pystytään parantamaan, voidaan happivaiheen kappa-reduktiota nostaa lisäämällä lämpöä ja toisen reaktorin painetta. Näin pystyttäisiin vähentämään valkaisu kemikaali kulutusta ja alentamaan valkaisu jäteveden tuottoa. Tämä vaatisi paljon lisää tutkimusta happivaiheen toiminnasta pidemmällä aikavälillä.

Kuvat

Kuva 1. Sellutehtaan yleiskuva, s.8

Kuva 2. Puuaineen koostumus, s.11

Kuva 4. Kaavio soluseinän rakenteesta, s.12

Kuva 5. Puun uuteaineiden jaottelu, s. 16

Kuva 6. Keiton ja happivaiheen saanto suhteessa kappalukuun, s.32

Kuva 7. Magnesium-ionien vaikutus selektiivisyyteen, s.35

Kuva 8. Kvaernerin kaksivaiheinen happivaihe, s.40

Taulukot

Taulukko 1. Esimerkkejä eri sellulaatujen vaaleuksista, s.25

Taulukko 2. Eri kappaluvun mittausmenetelmien välinen vertailu, s.28

Taulukko 3. Alkalisuhteen koeajon muuttujat ja olosuhteet, s.50

Taulukko 4. Lämpötilan koejaon muuttuja ja olosuhteet, s.51

Lähteet

Aalto, Erkki. 1983. Puumassan valmistus. Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja 2. Turku: Oy Turun Sanomat/Serioffset.

Ahtiainen, Lasse. 2008. Sellutehtaat Suomessa.

<http://www.mapstat.net/paperi08.pdf>. Luettu 27.1.2015

Gullichsen, Johan & Paulapuro, Hannu. 2000. Papermaking Science and Technology. Jyväskylä: Fapet Oy. Gummerus Printing.

Herbert, Sixta, 2006. Handbook of pulp vol 1. Weinheim: Wiley-Vch Verlag

Isotalo, Kaija. 1996. Puu- ja sellukemia. Helsinki: Hakapaino Oy.

ISO. 2013. Standardin mukainen kappaluvun mittaus.

<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:302:ed-2:v1:en>. Luettu 12.2.2015

Kärkkäinen, Matti. 2003. Puutieteen perusteet. Hämeenlinna: Karisto Oy.
GmbH & Co.

Laine, J.E., Lindholm, C. 1979. Paperikuitu ja sen kemiallinen muuntaminen.
Helsinki: Insinööritieto Oy

Metlas Ky, 1990. Puusta paperiin M-405: Sellun valkaisu. Karhula: Karhulan kirjapaino Oy.

Metso 2014. Sellunvalmistus.

http://www.metso.com/fi/corporation/info_fin.nsf/WebWID/WTB-060629-2256F-773AE?OpenDocument#.VLY_b3t8vLU. Luettu 19.1.2015

Metsäteollisuuden työnantajaliitto. 1984. Puusta paperiin M-404: Sellunpesu.
Lappeenranta: Etelä-Saimaan Kustannus Oy.

Oulun seudun ammattikorkeakoulu(OAS). 2009. Säättöpiirien peruskytkennät.
Automaatiotekniikka I.

http://www.tekniikka.oamk.fi/~tero/hi/auto1_s2006u.htm#_Toc147132886. Luettu 22.2.2015

Putkonen, Väiski. 1997. Paperia! Lyhyt johdatus paperin historiaan ja valmistusmenetelmiin. Tampere: Otatiето Oy. Tammer-paino

Seppälä Markku(Toim.), Klementti Ursula, Kortelainen Veli-Antti, Lyytikäinen Jorma, Siitonen Heikki & Sironen Raimo. 2001. Paperimassan valmistus. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.

Sepsilva Ltd. Oy 1997. Puusta paperiin M-401: Sulfaattikeitto. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy.