

Janne Mänttari

# Hiokkeen yhdistelmävalkaisun optimointi

Opinnäytetyö  
Prosessitekniikka

2018



Kaakkois-Suomen  
ammattikorkeakoulu

Tekijä	Tutkinto	Aika
Janne Mänttari	Insinööri (AMK)	Helmikuu 2018
<b>Opinnäytetyön nimi</b>  Hiokkeen yhdistelmävalkaisun optimointi		42 sivua 15 liitesivua
<b>Toimeksiantaja</b>  Stora Enso Publication Papers Oy Ltd		
<b>Ohjaaja</b>  Jarkko Männynsalo, Juhani Hyytiäinen		
<b>Tiivistelmä</b>  <p>Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiantona Stora Enson Anjalan paperitehtaan painehiomolla. Työn tavoitteena oli optimoida H3-linjalla hiokkeen yhdistelmävalkaisun apukeemikaalina käytettävän lipeän määrä ja näin vähentää kemikaalikustannuksia. Jälkilipeää käytetään peroksidivalkaistun hiokkeen pH:n nostamiseen ennen hapotusta.</p> <p>Kirjallisuusosassa käsitellään paperin valmistuksessa käytettävän mekaanisen massan ominaisuuksia, painehiokkeen valmistusprosessia ja mekaanisen massan valkaisu menetelmiä. Pääpaino teoriaosassa on peroksidi- ja ditioniittivalkaisun valkaisu reaktioissa, valkaisun olosuhteissa ja peroksidi-ditioniitti-yhdistelmävalkaisun toiminnassa.</p> <p>Anjalan paperitehtaan Paperikone 3:lle painehioketta valmistavalla H3-osahiomolinjalla käytetään peroksidivalkaisun jälkeen natriumhydroksidia ns. jälkilipeänä massan pH:n nostamiseksi. Massan pH:ta on nostettava, jotta siihen voidaan annostella hapotuksessa tarpeeksi rikkidioksidivettä jäännösperoxidin tuhoamiseksi ennen ditioniittivaihetta. Kyseinen ratkaisu on käytössä sen vuoksi, koska valkaisutornin jälkeen ei ole käytössä pesupuristinta ja tornin jälkeinen jäännösperoxidimäärä on korkea. Massan pH ei saa laskea hapotuksessa liian alas, sillä se häiritsee PK3:n neutraalia prosessia.</p> <p>Työn tarkoituksena oli määrittää valkaisun lopputuloksen kannalta optimaalisin jälkilipeäannos. Lisäksi työssä tutkittiin H3-linjan valkaisun ongelmakohtia. Suurimpana ongelmana H3-linjalla on valkaisutorni, joka ei ole täysin optimaalinen korkeassa sakeudessa suoritettavaan mekaanisen massan valkaisuun. Tämän vuoksi valkaisun olosuhteita on hankala hallita.</p> <p>Työ suoritettiin tekemällä tietyn valkaisu reseptin aikana koeajoja eri suuruksilla jälkilipeäannoksilla ja tekemällä eri pisteistä otetuista massanäytteistä laboratorioissa jäännösperoxidi-, vaaleus- ja pH-määritykset. Lisäksi massan pH:ta ja vaaleutta tarkkailtiin online-mittausten avulla. Saatujen tulosten perusteella valittiin sopivin lipeäannos jatkossa käytettäväksi. Työn lopputuloksena valkaisutornin jälkeen lisättävä lipeäannos käytetyllä valkaisu reseptillä puolitettiin.</p>		
<b>Asiasanat</b>  Mekaaninen massa, valkaisu, hioke, peroksidi, ditioniitti, lipeä		

Author	Degree	Time
Janne Mänttari	Bachelor of Engineering	February 2018
<b>Thesis title</b>		42 pages 15 pages of appendices
Optimization of two-stage bleaching of mechanical pulp		
<b>Commissioned by</b>		
Stora Enso Publication Papers Oy Ltd		
<b>Supervisor</b>		
Jarkko Männynsalo, Juhani Hyytiäinen		
<b>Abstract</b>		
<p>The object of this thesis was to optimize the amount of sodium hydroxide which is used as an additive chemical in the two-stage bleaching of mechanical pulp. The purpose of decreasing the use of sodium hydroxide was to reduce the chemical expenses of the mill. The additive sodium hydroxide is used for increasing the pulp pH before acidification.</p> <p>The literature part of this thesis is about properties of mechanical pulp in papermaking, PGW-process and the bleaching of mechanical pulp. The main issues of the literature part are peroxide-, dithionite-, and two-stage bleaching and the bleaching circumstances.</p> <p>H3-line of the PGW- plant produces mechanical pulp for Paper machine 3. The pulp is bleached in two-stage process, where the pulp is first bleached with hydrogen peroxide and later on with sodium dithionite. The residual peroxide of the pulp is too high after the peroxide bleaching, but the pH is lower than in a regular HC-peroxide bleaching process. H3-line does not have a washing stage after the peroxide bleaching tower. Therefore the pH must be raised to higher level with sodium hydroxide before the acidification. The residual peroxide must be destroyed before the dithionite bleaching. The process of PM3 operates in neutral conditions, so the pulp pH must be at a neutral level after the bleaching.</p> <p>The methods to obtain the optimal amount of sodium hydroxide were testing different amounts of sodium hydroxide after peroxide bleaching stage during production. Pulp samples of the trial runs were tested in paper chemical laboratory for the pulp brightness, pH and residual peroxide. As a result of the trial runs and tests, the use of sodium hydroxide after peroxide bleaching was reduced by 50% with the particular peroxide dose.</p>		
<b>Keywords</b>		
Mechanical pulp, bleaching, peroxide, dithionite, sodium hydroxide		

# SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	STORA ENSON ANJALANKOSKEN TEHTAAT .....	7
3	PUU PAPERIN VALMISTUKSESSA .....	7
4	MEKAANINEN MASSA .....	8
4.1	Yleisesti .....	8
4.2	Mekaanisen massan ominaisuudet.....	9
4.3	Hioke .....	9
4.3.1	Hionta teoriassa.....	9
4.4	Painehiontaprosessi (PGW95).....	11
4.4.1	Hiontavaihe .....	11
4.4.2	Lajittelu .....	13
4.4.3	Saostus.....	15
5	MEKAANISEN MASSAN VALKAISU.....	15
5.1	Valkaisun tarkoitus.....	15
5.2	Peroksidivalkaisu .....	17
5.2.1	Valkaisureaktiot .....	17
5.2.2	Raskasmetallien vaikutukset.....	18
5.2.3	Natriumsilikaatti .....	19
5.2.4	Peroksidiannos .....	19
5.2.5	Sakeus.....	20
5.2.6	pH-alue .....	21
5.2.7	Vaihtoehtoiset alkalit.....	22
5.2.8	Valkaisun lämpötila ja reaktioaika.....	23
5.2.9	Loppuhapetus .....	23
5.3	Ditioniittivalkaisu .....	24
5.3.1	Ditioniittiliuos.....	24
5.3.2	Valkaisureaktiot .....	25

5.3.3	Ditioniittiannos .....	25
5.3.4	Kelatointi .....	26
5.3.5	pH-alue .....	26
5.3.6	Sakeus.....	26
5.3.7	Reaktioaika ja lämpötila .....	27
5.4	Yhdistelmävalkaisu .....	27
5.5	Valkaisun vaikutus massan ominaisuuksiin .....	28
6	KOKEELLINEN OSA .....	29
6.1	Osahiomo 3 .....	29
6.2	H3-linjan valkaisu haasteet.....	30
6.2.1	Valkaisutorni .....	30
6.2.2	Pesupuristimen puute .....	31
6.2.3	Magnesiumhydroksidin käyttö.....	32
7	TYÖN TAVOITE JA TOTEUTUS .....	33
8	TULOKSET.....	36
9	YHTEENVETO .....	40
	LÄHTEET.....	42

## LIITTEET

Liite 1. Koeajojen trendit

Liite 2. Koeajojen mittauspöytäkirjat

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiantona Stora Enson Anjalan paperitehtaan kuituosastolla. Työn tarkoituksena oli tutkia painehiomolla osahiomo 3:n yhdistelmävalkaisua ja optimoida peroksidivaiheessa käytettävän jälkilipeän määrää. Osahiomo 3 valmistaa valkaistua painehioketta Anjalan paperitehtaan Paperikone 3:lle.

Hiokkeen yhdistelmävalkaisun tavoitteena on nostaa massan vaaleus halutulle tasolle hapettavan peroksidivalkaisun ja pelkistävän ditioniittivalkaisun yhdistelmällä. Koska nämä edellämainitut valkaisutavat eroavat kemiallisesti toisistaan, on molempien vaiheiden olosuhteet oltava tarkoituksen mukaiset.

Yhdistelmävalkaisussa valkaisukemikaaleina käytetään ensin vetyperoksidia ja tämän jälkeen natriumditioniittia. Ennen ditioniittivaihetta massasta on poistettava jäännösperoksidi, joka haittaa pelkistävää valkaisua. Anjalan tehtaan H3-linjalla peroksidi tuhotaan pelkästään hapottamalla peroksidivalkaistu massa rikkidioksidivedellä. Jotta  $\text{SO}_2$ -vettä voidaan annostella massaan riittävästi, käytetään apukemikaalina peroksidivaiheen jälkeen natriumhydroksidia nostamaan massan pH:ta.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida käytettävän jälkilipeän määrä vähäisemmäksi, mutta riittäväksi hapotuksen ja edelleen ditioniittivalkaisun toimivuuden kannalta. Jälkilipeän kulutusta pyrittiin vähentämään kemikaalikulustannusten alentamiseksi, kuitenkin säilyttäen massan vaaleus ja muut laatutekijät.

Työn haluttu lopputulos oli tarkoitus saavuttaa koeajoilla, joissa massaannosteltiin peroksidivaiheen jälkeen erikokoisia NaOH-annoksia. Koeajojen aikana otetuista näytteistä tehtiin laboratoriossa laatumäärityksiä, joiden avulla määritettiin tulevaisuudessa käytettävän NaOH-annoksen suuruus.

## 2 STORA ENSON ANJALANKOSKEN TEHTAAT

Anjalankosken tehtaat sijaitsevat Kouvolan Inkeröisissä Kymijoen varressa. Tehdasintegraatti koostuu Anjalan paperitehtaasta sekä Inkeröisten kartonkitehtaasta.

Anjalan paperitehtaalla on kaksi paperikonetta PK2 ja PK3, jotka tuottavat kirja-, erikoissanomalehti- ja aikakauslehtipaperia. Anjalan tehtaalla on painehiomo (PGW) sekä hiertäjä (TMP), jotka tuottavat korkealaatuista mekaanista massaa tehtaan paperikoneille.

Inkeröisten kartonkitehtaalla on käytössä yksi kartonkikone KK4, joka tuottaa päällystettyä taivekartonkia kuluttajapakkauksiin. Pääraaka-aineenaan KK4 käyttää Anjalan tehtaan hiomolta tulevaa painehioketta ja tehtaan käyttämä höyry tulee Anjalan tehtaan voimalaitokselta. (Stora Enso 2017.)

## 3 PUU PAPERIN VALMISTUKSESSA

Puukuitujen rakenne, ominaisuudet, jakaumat sekä pitoisuudet säätelevät puun ominaisuuksia. Kuidun kolme päärakennusainesta ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Näiden rakennekomponenttien ohella puussa on myös jonkin verran uuteaineita, muita hiilihydraatteja sekä epäorgaanisia yhdisteitä. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 65.)

Puun pääkomponentti selluloosa on luonnon yleisin polymeeri. Selluloosan osuus puun massasta on noin 40%. Hemiselluloosia on puussa noin 20-30%. Hemiselluloosat vaikuttavat ratkaisevasti kuitujen kykyyn muodostaa sidoksia, mikä on merkittävä tekijä paperin valmistuksessa. Ligniini, jota on puussa n. 30% on monihaarainen luonnon polymeeri, jonka tehtävä on sitoa puun kuidut lujasti toisiinsa ja antaa niille jäykkyyttä. Puun uuteaineiden tehtävänä puolestaan on toimia puun energianlähteenä, suoja-aineina, osana entsyymijärjestelmää ja kasvuhormoneina. Uuteaineet sisältävät varsinaisen pihkan lisäksi erilaisia fenolisia yhdisteitä. (Prowledge Oy 2017.)

Paperin valmistuksessa tarkoituksena on erottaa kuidut toisistaan ja muodostaa veden avulla yksittäisistä kuiduista yhtenäinen, pitkä ja ohut matto. Val-

miissa paperissa kuidut ovat kiinni toisissaan sekä kemiallisesti että fysikaalisesti ja näin aikaansaatu kuituverkosto on luja ja kestävä. Paperimassaa valmistettaessa puun kuidut erotetaan toisistaan. Kuidut erotetaan toisistaan joko kemiallisesti, jolloin puhutaan sellun valmistuksesta tai mekaanisen rasituksen avulla, jolloin puhutaan mekaanisen massan valmistuksesta. Sellun valmistuksessa puusta pyritään poistamaan ligniini, kun taas mekaanisessa massanvalmistuksessa suurin osa koko puuaineksesta pyritään jättämään massaan. (Prowledge Oy 2017.)

## **4 MEKAANINEN MASSA**

### **4.1 Yleisesti**

Mekaanisen massan valmistuksessa puun kuituuntuminen saadaan aikaan, kun kuidut toisiinsa sitovaa ligniiniä pehmitetään veden, lämmön ja mekaanisen rasituksen avulla. Mekaanisen massan valmistusmenetelmiä ovat hionta ja hiertäminen sekä niiden eri variaatiot. Kyseisissä valmistusmenetelmissä puusta liukenee vain hyvin pieniä määriä uuteaineita ja muita komponentteja ja massan saanto on sellun valmistukseen verrattuna korkea (n.96-98%). (Prowledge Oy 2017.)

Hionnassa raaka-aineena ovat yleensä määrämittaiset kuusipöllit, joita painetaan pyörivää hiomakiveä vasten. Hiertämisessä puolestaan syötetään hakea teräpintaisten jauhinlevyjen väliin. Hiertoprosessin hake on yleensä kuusihaketta, mutta myös mäntyhaketta voidaan käyttää.

Kuitujen irtautuminen puuaineksesta on vain yksi mekaanisen massanvalmistuksen osaprosessi. Kuitujen mekaaninen käsittely jatkuu vielä irrotuksen jälkeen, kunnes massasta on saatu halutun laatuista. Näihin vaiheisiin kuuluvat muun muassa lajittelut ja rejektinkäsittely. (Prowledge Oy 2017.)

Mekaanisen massan käyttö perustuu massan halpuuteen selluun verrattuna, mutta myös sen lopputuotteelle antamiin ominaisuuksiin. Pääasiassa mekaanista massaa käytetään puupitoisissa painopapereissa, kuten esimerkiksi SC- ja LWC-papereissa. Painopapereiden lisäksi hioketta ja hierrettä käytetään esimerkiksi eri kartonkilaaduissa, hienopapereissa, tissue-papereissa ja tape-



tin pohjapaperissa. Hioketta käytetään erityisesti taivekartonkien keskikerroksessa ja CTMP-massaa nestepakkauskartonkien keskikerroksessa. (Jäkärä ym. 2009, 22.)

## **4.2 Mekaanisen massan ominaisuudet**

Mekaanisilla massoilla on useita eroavaisuuksia kemiallisesti valmistettuihin selluihin verrattuna. Merkittävänä erona on massan korkea saanto (yli 96%) ja täten puun alhaisempi kulutus verrattuna sellun valmistukseen (saanto alle 50%). Mekaanisten massojen hienoainepitoisuus on myös suuri, mikä antaa paperille hyvän sileyden, suuren valonsirontakertoimen ja hyvän opasiteetin. Tämän vuoksi mekaaniset massat soveltuvat hyvin erilaisiin painotuotteisiin. Mekaanista massaa käytetään myös kartongin runkokerroksessa tuomaan bulkkia ja jäykkyyttä.

Mekaaninen massa sisältää runsaasti lyhyitä kuituja, hienoainetta ja katkenneita kuituja. Tästä syystä massan lujuusominaisuudet ovat heikot selluun verrattuna. Alhaisesta lujuudesta johtuen puupitoisten paperien valmistuksessa on käytettävä lisänä sellua paperikoneen ajettavuuden kannalta. Lisäksi hiokkeen ja hierteen valmistus kuluttaa runsaasti energiaa, kun taas sellun valmistuksessa energiaa syntyy mustalipeän poltossa.

Mekaanisesta massasta valmistettu paperi ei myöskään ole arkistointikel-poista ligniinin vaikutuksesta johtuvan jälkikellertymisen vuoksi. Massan ja siitä valmistetun paperin värjäytymiseen vaikuttaa sekä valo, että lämpötila. UV-säteily muodostaa massaan kinoidisia rakenteita, jotka antavat väriä massalle. Lämpö puolestaan muuttaa kinoideja värillisiin muotoihin. (Prowledge Oy 2017.)

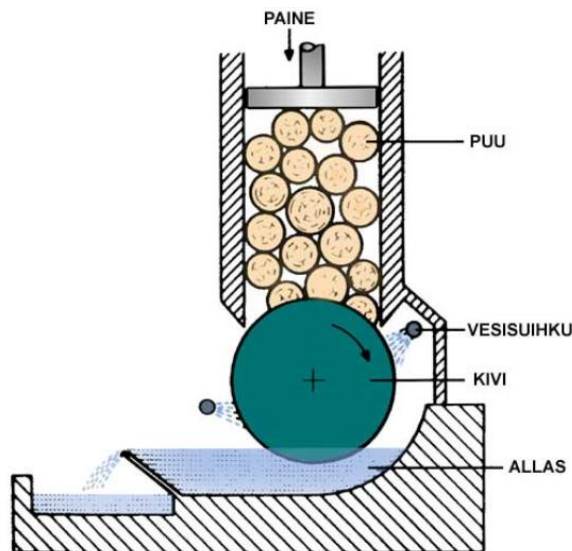
## **4.3 Hioke**

### **4.3.1 Hionta teoriassa**

Hioketta valmistetaan painamalla kuusipöllejä pyörivää hiomakiveä vasten. Hiontatapahtuma on esitetty kuvassa 1. Kiven pyöriessä sen pinnan kohoumat eli hiontarakeet painavat kuituja kasaan huippujen kohdalla ja ohitettuaan hui-

puun, kuidut palaavat entiseen muotoonsa. Tällainen nopea värähtely lämmit-  
tää ja heikentää puusta muutaman solukerroksen paksuuden. Kuidun irtoami-  
nen alkaa kuidun päästä. Irtoaminen jatkuu kitkavoimien vaikutuksesta ja ir-  
ronneet kuidunosat taipuvat kiven liikesuuntaan ja lopullisesti irrottuaan kul-  
keutuvat kiven pintakoloissa pois. Kulkeutuessaan hiomapinnalla kuidut joutu-  
vat varsinkin hiomapinnan loppupuoletta mekaanisen käsittelyn alaisiksi. Se  
hajottaa irronneita kuitukimppuja ja yksittäiset kuidut jauhautuvat. (Seppälä  
ym. 2005, 38.)

Tärkeänä vaikuttavana tekijänä hiontapinnalla on vesi, joka voitelee kiveä  
sekä jäähdyttää puun pintaa estäen sen palamisen. Vesikerros kiven ja kuitu-  
jen välillä pienentää kitkaa ja välittää kuitujen irtoamista edellyttävää värähte-  
lyä, jota syntyy kiven pinnan grittien kulkiessa puun pintaa. Suihkuveden läm-  
pötila hiokkeen valmistuksessa on prosessista riippuen 65°-120°C. Kuituja toi-  
siinsa sitova ligniini pehmenee jo noin 100°C lämpötilassa. (Seppälä ym.  
2005, 38.)



Kuva 1. Hiontatapahtuma (Prowledge Oy 2017.)

Erilaisia hioketyyppejä ovat kivihioke (GW), kuumahioke (TGW), painehioke  
(PGW) ja superpainehioke (PGW-S). Painehiontamenetelmissä käytetään  
suihkuveden lämpötilaa lisämääritelmänä lyhenteen lopussa, esim. PGW70 tai

PGW95. (Seppälä ym. 2005, 38.) Taulukossa 1. on esitetty erilaisten hionta-prosessien olosuhteet.

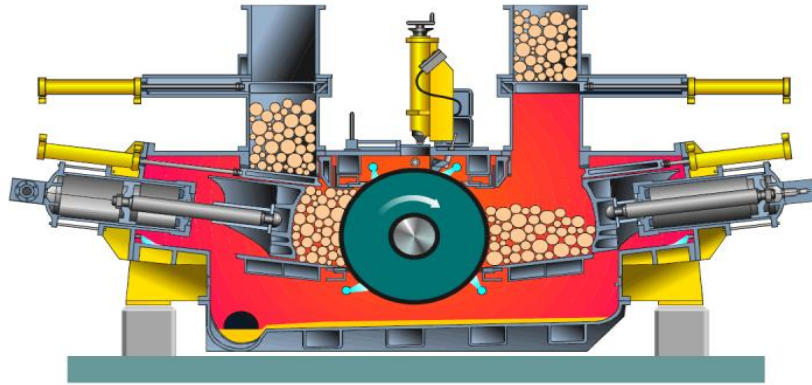
Taulukko 1. Hiontaprosessien olosuhteet (Seppälä ym. 2005, 39.)

<b>Hionketyyppi</b>	<b>paine, bar</b>	<b>suihkuvesi °C</b>	<b>Hiontapinnan lämpötila °C</b>
GW (groundwood, ki-vihioke)	0	65-75	110-150
TGW (Thermo-groundwood, kuuma-hioke)	0,02-0,03	70-80	110-150
PGW (Pressure groundwood, paine-hioke)	2-3	70-95	130-170
PGW-S (Super pres-sure groundwood, superpaine-hioke)	4-4,5	95-120	150-180

#### 4.4 Painehiontaprosessi (PGW95)

##### 4.4.1 Hiontavaihe

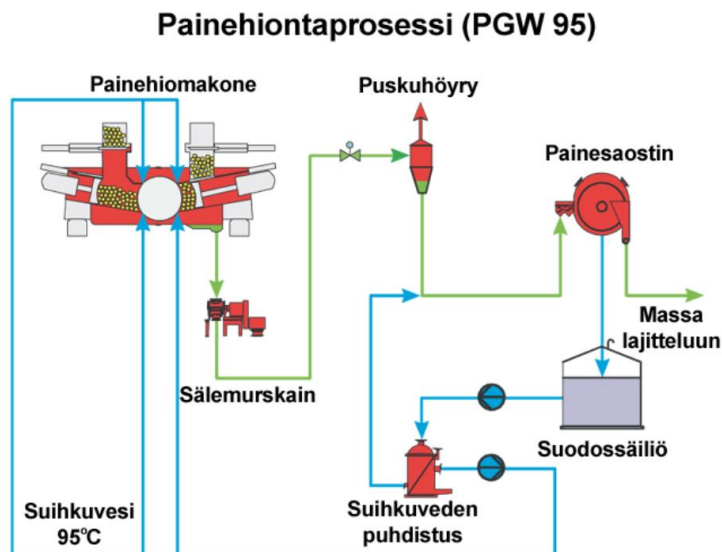
PGW95-painehiokeprosessissa puusta hiotaan massaa 2-3 barin ylipaineessa suihkuveden lämpötilan ollessa noin 90-95°C. Painehiomakone on esitetty kuvassa 2. Puut syötetään hiomakoneeseen paineistettavan välikammion kautta. Ylipaine välikammioon ja hiontatilaan saadaan paineilman avulla. Paineistuksessa hiontatilassa puunippua painetaan anturalla pyörivää hiomakiveä vasten. Kivi on koottu keraamisista kulutussegmenteistä, jotka on kiinnitetty kierretappikiinnityksellä kiven teräsbetoniseen sydänosaan. Segmenttien hiontapartikkeleina käytetään piikarbidi- tai alumiinioksidirakeita. (Prowledge Oy 2017.)



Kuva 2. Valmet-painehiomakone (Stora Enso 2017.)

Painehiontaprosessi on esitetty kuvassa 3. Massa poistuu hiomakoneesta automaattiventtiilin kautta koneen ylipaineen avulla puskusykloonaan. Automaattiventtiili pitää massapinnan vakiona puskuputkessa, jolloin paineilma ei pääse purkautumaan hiomakoneesta. Ennen puskuventtiiliä on poistoputkeen sijoitettu paineenalainen sälemurskain, jonka tehtävä on murskata isommat tikut ja säleet. Sykloonassa massasta vapautuu matalapainehöyryä, kun massa paisuu ilmanpaineeseen. (Seppälä ym. 2005, 39.)

Sykloonasta massa johdetaan n. 1,5% puskusakeudessa painesaostajaan, jossa massa saostetaan noin 10% kuiva-ainepitoisuuteen. Massasta erottuva kuuma suodosvesi palautetaan prosessin kuumaan suihkuvesikiertoon. Saostajan poistoruuvilla hioke laimennetaan kiertovedellä n. 3-4% lajittelusakeuteen. (Seppälä ym. 2005, 39-40.)



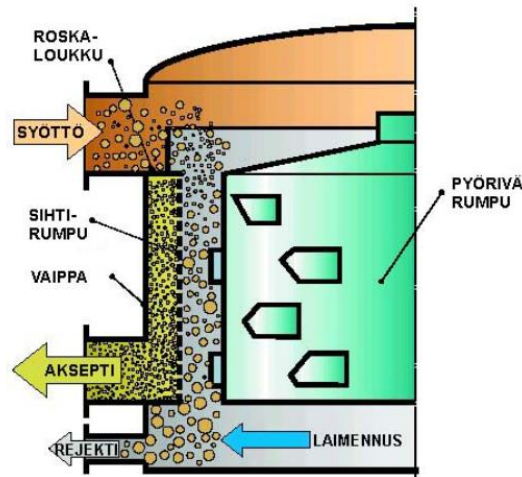
Kuva 3. PGW95-prosessi (Prowledge Oy 2017.)

#### 4.4.2 Lajittelu

Hiomakoneesta tuleva massa sisältää raaka-aineen mukana tulevia epäpuhtauksia, jotka vaikuttavat negatiivisesti valmistettavan paperin tai kartongin laatuun. Näitä epäpuhtauksia ovat muun muassa kuorikappaleet, hiekka ja kivet. Lisäksi hiontaprosessin aikana syntyy tikkumassaa sekä puujauhoa ja hiontakiven pinnasta irtoaa rakeita ja sideaineita. (Seppälä ym. 2005, 49.)

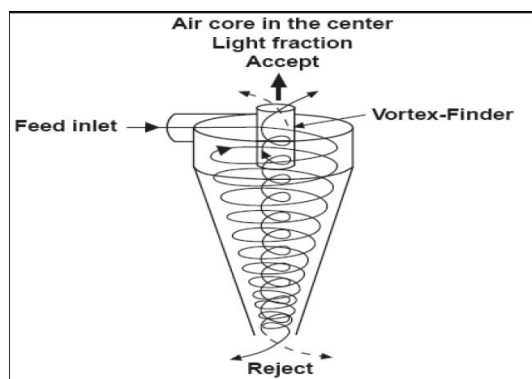
Massan lajittelun tärkein tehtävä on erottaa karkeajae ja johtaa se rejektijauhukseen, josta se johdetaan taas lajitteluun. Lajittelun tarkoituksena ei ole erottaa täydellisesti hyväksyttävää (aksepti) ja hylättyä (rejekti) jaetta, vaan lajittelu optimoidaan niin että saadaan haluttu rejekti/aksepti-suhde. Laiteratkaisut ja ajokytkennät lajittelussa vaihtelevat tehtaittain ja nykyään pyritään aktiivisesti vähentämään lajittelun laitemäärää. (Seppälä ym. 2005, 49.)

Painehiokkeen lajittelussa karkealajittelua tärylajittimella ei vaadita, koska suurimmat tikut murskautuvat sälemurskaimessa. Hienolajitteluun massa syötetään 0,5%-2,0% sakeudessa. Yleisimpänä lajitintyyppinä hienolajittelussa on painelajitin, jossa hioke syötetään tangentiaalisesti paineenalaiseen sihtiin, jonka lajittelupintana on yksi tai kaksi sihtirumpua. Painelajittimen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 4. Painelajitin toimii syöttöpumpun paineella. Akseptijae kulkeutuu sihtipinnan läpi, mutta rejekti ei. Sihtipintana käytetään reikä- tai rakopintaa, ja se pidetään puhtaana sykesiivillä tai kyhmyypintailla rummuilla, jotka pyöriessään saavat sihtipinnalla aikaan voimakkaan imu- painesykkeen. (Seppälä ym. 2005, 49-50.)



Kuva 4. Painelajittelun periaate (Prowledge Oy 2017.)

Vaativilla paperilaaduilla painelajittelun jälkeen suoritetaan vielä pyörrepuhdistus (kuva 5). Pyörrepuhdistimilla hiokkeesta poistetaan pääasiassa hiekkaa, mutta myös kuorenkappaleita ja kuitukimppuja. Pyörrepuhdistimessa massa syötetään 0,5-0,8% sakeudessa kartion muotoiseen pilliin 100-300 kPa:n paine-erolla (syöttö-aksepti) (Prowledge Oy 2017). Hioke syötetään tangentialisesti, joten se joutuu kartion keskellä voimakkaaseen pyörivään liikkeeseen. Raskaammat ja pyöreät osaset kulkeutuvat kartion kärkeä kohti, josta ne rejektinä poistetaan ja aksepti poistetaan laajemmasta päästä. (Seppälä ym. 2005, 50-51.)



Kuva 5. Pyörrepuhdistimen toimintaperiaate (Lönnerberg 2009, 317.)

Nykyaikaisissa lajittamoissa on pyritty mahdollisimman vähäiseen laitemäärään ja yksinkertaisiin lajitinratkaisuihin. Kehittynyt rakolajittelutekniikka painelajittimissa on mahdollistanut pyörrepuhdistuksen pois jättämisen prosessista. (Prowledge Oy 2017.)

#### **4.4.3 Saostus**

Viimeisen lajitteluvaiheen jälkeinen sakeus on hyvin alhainen (n. 0,6-0,8%). Massan loppusaostuksen on tarkoitus nostaa massasäiliöiden varastointikapasiteettia ja katkaista vesikierrot. Tällöin massan sakeus nostetaan yleensä keskisakeuteen (n.10-12%). Saostuslaitteina käytetään yleensä imu- ja painesaostimia, joissa paine saadaan aikaan yli- tai alipaineella. Suodattavana pintana saostimissa toimii joko lieriö tai levymäinen kiekko. Sakeutuksesta saatava vesi kerätään kiertovesisäiliöihin ja käytetään edelleen hiokkeen laimennuksissa (Seppälä ym. 2005, 52). Kun massa on saostettu keskisakeuteen, voidaan se johtaa mahdolliseen massan valkaisuprosesiin.

### **5 MEKAANISEN MASSAN VALKAISU**

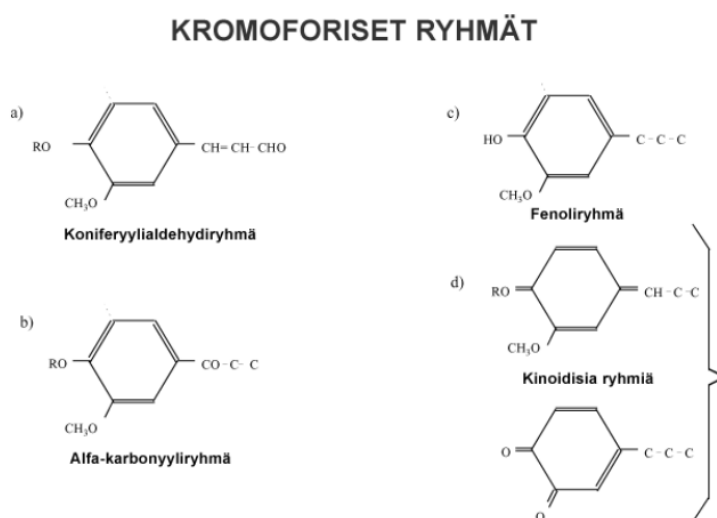
#### **5.1 Valkaisun tarkoitus**

Mekaanisen massan valkaisun tavoitteena on parantaa massan vaaleutta ja puhtautta (Prowledge 2017). Mekaanisen massan valmistuksessa pyritään mahdollisimman korkeaan saantoon ja jättämään lähes kaikki puuaines massaan. Tämän vuoksi massaa valkaistaan menetelmillä, jotka poistavat mahdollisimman vähän ligniiniä.

Mekaanisen massan valkaisu eroaa sellun valkaisusta siinä, että mekaanisilla massoilla ligniiniä ei pyritä poistamaan, vaan sen värilliset yhdisteet pyritään muokkaamaan värittömiksi. Valkaisumenetelminä käytetään hapettavaa peroksidivalkaisua tai pelkistävää ditioniittivalkaisua.. Hapettavana valkaisukemikaalina käytetään nykyisin pääasiassa vetyperoksidia ja pelkistävänä kemikaalina natriumditioniittia. (Seppälä ym. 2005, 53-54.)

Valkaisumenetelmä ja -kemikaali valitaan halutun vaaleudennoston mukaan. Hapettavalla valkaisulla pystytään nostamaan vaaleutta noin 18-20% ISO ja pelkistävällä valkaisulla jäädään noin 10-12% ISO. Painehiokkeen lähtövaaleus on noin 60-64% ISO (Prowledge Oy 2017).

Puun pääkomponentit selluloosa ja hemiselluloosa ovat käytännössä värittömiä, kun taas ligniini pääasiassa aiheuttaa puun värin. Ligniini ei ole yhtenäisesti värjäytynyt, vaan se sisältää useita funktionaalisia ryhmiä, kromoforeja (kuva 6). Kromoforit absorboivat valoa ja ovat näin värillisiä. Ligniinin yleisimpiä kromoforeja ovat koniferyyialdehydit ja  $\alpha$ -karbonyylit sekä useat kinoidiset ryhmät. Lisäksi ligniinin värittömät fenoliset ryhmät voivat lämpötilan noustessa muodostaa värillisiä rakenteita. Myös puun uuteaineilla voi olla vaikutusta kuitujen värjäytymiseen. (Jäkärä ym. 2009, 364.) Taulukossa 2. on esitetty puun eri ainesosien vaikutusta valonsirontaan.



Kuva 6. Ligniinin kromoforiset ryhmät (Prowledge Oy 2017.)



Taulukko 2. Puun ainesosien vaikutus valonsirontaan (Jäkärä ym. 2009, 365.)

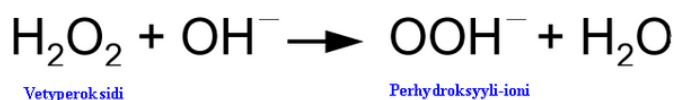
	Suhteellinen määrä, $c_x$	Valonsirontakerroin, $k_x$ , $m^2/kg$	Osuus massan valonsironnasta $c_x \cdot k_x$ , $m^2/kg$
Hiilihydraatit (selluloosa ja hemiselluloosa)	0,7	0,35	0,25
Ligniini	0,28	20	5,6
Uuteaineet	0,02	7,5	0,15
Koko massa	1,0	-	6,0

## 5.2 Peroksidivalkaisu

### 5.2.1 Valkaisureaktiot

Peroksidivalkaisu on alkalisisissa olosuhteissa tapahtuva hapettava valkaisu- menetelmä mekaanisille massoille. Peroksidivalkaisussa valkaisukemikaalina käytetään pääsääntöisesti vetyperoksidia. Valkaisu perustuu erittäin reaktiivisen perhydroksyyli-ionin  $OOH^-$  toimintaan, jota muodostuu kun vetyperoksidi dissosioituu alkalisisissa olosuhteissa (kuva 7).

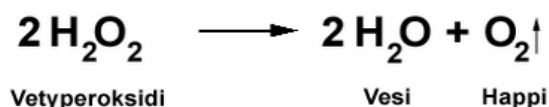
#### PERHYDROKSYyli-IONIN ( $OOH^-$ ) MUODOSTUMINEN



Kuva 7. Perhydroksyyli-ionin muodostuminen (Prowledge Oy 2017.)

$OOH^-$  reagoi herkästi ligniinin värillisten kromoforien kanssa hapettamalla näistä värittömiä karboksyylihappoja ja aldehydejä (Prowledge Oy 2017). Kromoforien hapettuessa värittömiksi, massa vaalenee.  $OOH^-$ :n muodostumista valkaisussa voidaan lisätä nostamalla prosessin alkalisuutta, peroksidiannosta tai lämpötilaa. Liian suurella pH:n tai lämpötilan nostolla vetyperoksidi kuitenkin hajoaa hapeksi ja vedeksi (kuva 8). (Jäkärä ym. 2009, 367-368.)

## VETYPEROKSIDIN EI-TOIVOTTU HAJOAMINEN



Kuva 8. Vetyperoksidin hajoaminen (Prowledge Oy.)

Myös perhydroksyyli-ioni hajoaa edelleen herkästi hapeksi ja hydroksidi-ioniksi joko suoraan tai radikaalimekanismin kautta. Hajoaminen aiheutuu massassa olevien raskasmetallien ja epäpuhtauksien vaikutuksesta. Vetyperoksidin tai perhydroksyyli-ionin hajoaminen aiheuttaa massan tummumista, jälkikellertymistä ja lujuusominaisuuksien heikkenemistä. Perhydroksyyli-ionin hajoamista valkaisuvaiheessa pyritään estämään stabiloivalla aineella valkaisu-liuoksessa, yleensä natriumsilikaatilla eli vesilasilla. (Prowledge Oy 2017.)

### 5.2.2 Raskasmetallien vaikutukset

Massan seassa olevat raskasmetalli-ionit, kuten rauta ja magnaani katalysoivat peroksidin hajoamista. Valkaisua haittaavat metallit kulkeutuvat prosessiin pääasiassa puun mukana. Erityisesti pölleihin kuorinnan jälkeen jäävä kuori sisältää merkittävän osan prosessiin kulkeutuvista metalleista (Prowledge Oy 2017.). Metallit sitoutuvat prosessivesien humukseen. Lisäksi prosessivesiin rikastuu korroosion liuottamia metalleja putkistoista. Valkaisua haittaavien raskasmetallien vaikutukset pyritään estämään kelatointiaineilla, joita ovat EDTA ja DTPA. Kelatointiaineilla voi olla myös vaikutusta massan vaaleuden pysymiseen valkaisun jälkeen. Pääasiassa DTPA:ta voidaan lisätä myös valkaisu-vaiheeseen, jolloin massa mahdollisesti jääneiden metalli-ioneiden haitalliset vaikutukset vaaleuden kannalta vähenevät. (Jäkärä ym. 2009, 369.)

Hyvissä ajoin ennen valkaisua (suihkuvesiin tai massan sakeuden ollessa alhainen) lisätään prosessiin kompleksinmuodostajia EDTA:ta ja/tai DTPA:ta. Niiden tehtävänä on muodostaa komplekseja massassa olevien raskasmetalli-ionien (Fe, Mn, Cu, Cr) kanssa. Ilman kelatointiaineita raskasmetallit katalysoivat peroksidin hajoamista ja massa tummuu (Seppälä ym. 2005, 54).

### 5.2.3 Natriumsilikaatti

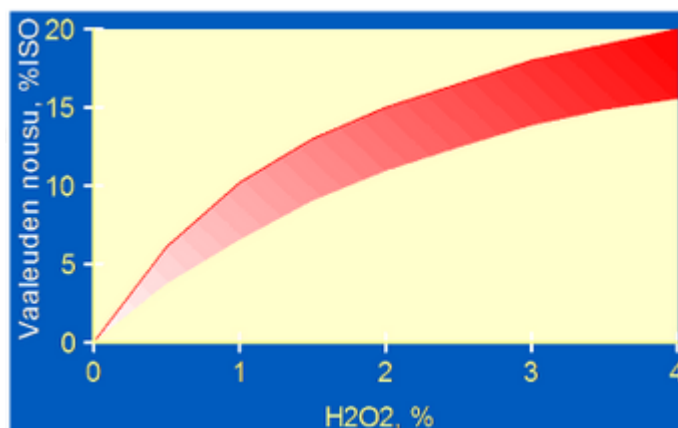
Natriumsilikaattia eli vesilasiasia käytetään valkaisuliouksessa useisiin eri tarkoituksiin. Varsinaista silikaatin vaikutusmekanismia valkaisussa ei kuitenkaan tiedetä. On kuitenkin todistettu, että silikaattiannos parantaa valkaisutulosta. Silikaatin käyttöä on pyritty vähentämään, koska se rikastuu helposti prosessiin aiheuttaen mm. saostumia ja retention huononemista paperikoneella (Prowledge Oy, 2017). Nykyisin vesilasin ja vetyperoksidin suhde valkaisuliouksessa on noin 0,6-1:1 (Jäkärä ym. 2009, 373-374).

Valkaisuliouksessa natriumsilikaattia käytetään apuaineena vähentämään raskasmetalli-ionien aiheuttamaa vetyperoksidin hajoamista (Prowledge Oy 2017). Silikaatti toimii valkaisuliousta stabiloivana komponenttina muodostaen Mn-ioneista mangaanisilikaattia. Lisäksi silikaatti toimii peroksidivalkaisussa heikkona pH-puskurina alentamalla pH:ta valkaisun alussa. Alku-pH:n laskeamisen yhteydessä perhydroksyyli-ioni-pitoisuus pysyy kuitenkin samana, mutta korkean pH:n aiheuttamaa vetyperoksidin hajoamista ei pääse tapahtumaan. (Prowledge Oy 2017.)

### 5.2.4 Peroksidiannos

Tärkein peroksidivalkaisun muuttuja on peroksidiannos. Peroksidiannos vaihtelee lopputuotteelle halutun vaaleustason mukaan. Jo 1% peroksidiannoksella kuivaa massaa kohden saadaan massan vaaleus nousemaan noin 6-8 ISO-yksikön verran. Optimaalisissa olosuhteissa vaaleuden nousu peroksidivalkaisussa korkealla peroksidiannoksella voi olla 15-20 yksikköä. (Jäkärä ym. 2009, 368-369.)

Peroksidiannos voi olla käytännössä maksimissaan 4% ja yleensä toimintalue on 0,5-4% vaaleustavoitteesta riippuen. Kuvassa 9 on esitetty peroksidiannoksen vaikutus massan vaaleuden nousuun. Peroxidivalkaisussa vaaleuden nousu on suhteellisesti suurempaa pienemmillä annoksilla. Peroksidiannoksen kasvaessa myös muiden valkaisukemikaalien kulutus ja tarve kasvaa (Prowledge Oy 2017).



Kuva 9. Peroksididiannoksen vaikutus massan vaaleuteen (Prowledge Oy 2017.)

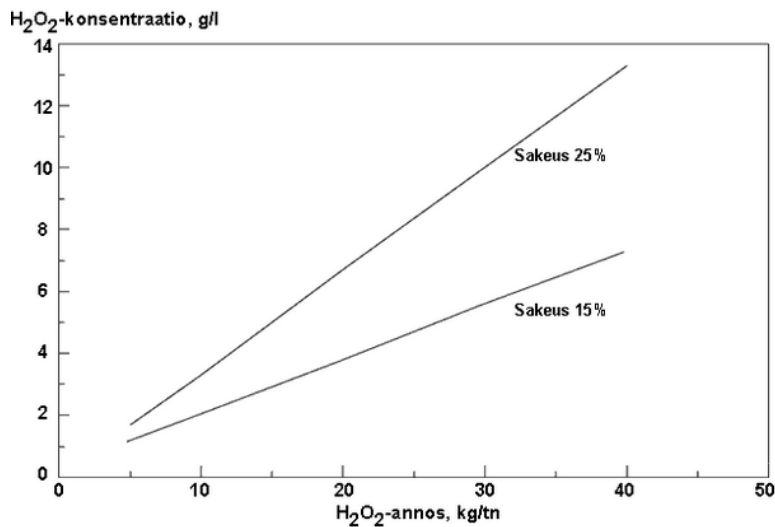
Normaalisti peroksidivalkaisussa pyritään peroksidijäännökseen, jonka suuruus on yleensä noin 10-20%. Korkeampia vaaleuksia tavoiteltaessa myös peroksidijäännöksen tulee olla suurempi. Mikäli peroksidijäännös on pieni tai se loppuu kokonaan kesken, voi massa jälkeempään tummua alkalien vaikutuksesta. (Seppälä ym. 2005, 55.)

### 5.2.5 Sakeus

Sääntönä voidaan pitää, mitä sakeampana massa valkaistaan, sitä tehokkaampaa on sen valkaisu. Sakeuden nostossa myös massan vetyperoksidikonsentraatio kasvaa (kuva 10). Täten massan sakeus vaikuttaa sekä valkaisureaktioiden nopeuteen, että myös massan loppuvaaleuteen. Sakeuden ollessa korkea massa sisältää vähemmän kiertovettä, jolloin se sisältää myös vähemmän veden mukana kulkeutuvia epäpuhtauksia, kuten raskasmetalleja (Jäkärä ym. 2009, 375).

Ennen mekaaninen massa valkaistiin yleensä keskisakeudessa, eli noin 12-15% sakeudessa. Valkaisun tehostamiseksi nykyaikaisilla peroksidivalkaisulaitteistoilla voidaan suorittaa vedenpoisto noin 40% sakeuteen asti ja varsinainen valkaisu suorittaa noin 30-35% sakeudessa. Rajoituksia enemmän sakeuden nostolle aiheuttaa käytännössä sakean massan ja valkaisukemikaalien hankala sekoittuminen sekä prosessin lämpötilan hallinta. (Jäkärä ym. 2009, 376.)

### SAKEUDEN VAIKUTUS VETYPEROKSIDIKONSENTRAATIOON



Kuva 10. Sakeuden vaikutus vetyperoksidikonsentraatioon (Prowledge Oy 2017.)

#### 5.2.6 pH-alue

Peroksidivalkaisun on tapahduttava alkalisissa olosuhteissa perhydroksyyli-ionien syntymiseksi. Liian korkeaa pH:ta on kuitenkin vältettävä, jotta vältetään peroksidin hajoamisreaktioilta. Optimaalinen pH-alue määräytyy raaka-aineen ja massan laadun, peroksidiannoksen, sakeuden, valkaisun reaktioajan sekä lämpötilan mukaan. Myös halutuilla kuitujen ominaisuuksilla (lujuus, opasiteetti, bulkki jne) on vaikutus valkaisuprosessin pH-alueeseen. Mekaanisen massan peroksidivalkaisussa optimaalinen pH-alue on noin 10,5-11,5 ja valkaisun jälkeen noin 9 (Jäkärä ym. 2009, 370-371). Alkalin määrä optimaalisen pH-alueen saavuttamiseksi valkaisuliouksessa määräytyy peroksidiannoksen mukaan. Mitä suurempi on peroksidiannos, sitä suurempi pitää myös alkalianoksen olla. Yleensä alkalin suhde peroksidiin on noin 0,8-1:1.

Valkaisuliuos koostuu pääosin vetyperoksidista, natriumhydroksidista ja natriumsilikaatista. Silikaatin eli vesilasin pH:ta puskuroivan vaikutuksen ansiosta pH ei yksinään ole hyvä prosessiparametri (Jäkärä ym. 2009, 370). Oikean alku-pH:n määrittäminen on lisäksi korkeasakeusvalkaisussa haastavaa, sillä prosessin pH laskee nopeasti, kun valkaisuliuos sekoitetaan sakeaan massaan. (Jäkärä ym. 2009, 370.)

### 5.2.7 Vaihtoehtoiset alkalit

Kaikista yleisimpänä alkalina valkaisuliouksessa käytetään natriumhydroksidia ( $\text{NaOH}$ ), jonka avulla edistetään perhydroksyyli-ionien syntymistä. Yleisesti  $\text{NaOH}$ :n suhde peroksidiin on noin 0,8-1:1 ja valkaisun alussa pH on noin 11,5. Muita tutkittuja alkaleja, joita peroksidivalkaisussa voisi hyödyntää ovat esim. kalsiumhydroksidi ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ja magnesiumhydroksidi ( $\text{Mg(OH)}_2$ ). Joillakin tehtailla magnesiumhydroksidi on jo käytössä. (Jäkärä ym. 2009, 370-371)

Kalsiumhydroksidin käyttöä alkalina valkaisuliouksessa on tutkittu ja sen on todettu antavan massalle valkaisussa alhaisempia vaaleuksia kuin käytettäessä natriumhydroksidia. Kuitenkin korvattaessa valkaisuliouksen natriumhydroksidista 50% kalsiumhydroksidilla ovat vaaleustulokset olleet samaa luokkaa kuin käytettäessä pelkkää natriumhydroksidia. Kalsiumhydroksidin potentiaalisia etuja valkaisuliouksessa olisivat alhaisempi hinta ja alhaisempi COD verrattuna pelkän natriumhydroksidin käyttöön. Kalsiumhydroksidin käytöstä johtuvia riskejä ovat mahdollisten kalsium-pohjaisten saostumien muodostuminen prosessiin. (Jäkärä ym. 2009, 371.)

Joillakin tehtailla magnesiumhydroksidi osana valkaisuliousta on jo jossain määrin käytössä. Merkittävin magnesiumhydroksidin vaikutus valkaisuolosuhteisiin on alhaisempi pH verrattuna natriumhydroksidin käyttöön. Käytettäessä pelkkää magnesiumhydroksidia alkalina valkaisussa on pH valkaisun aikana noin 9 ja valkaisun lopussa noin 7,5. Valkaisu on mahdollista toteuttaa käyttämällä alkalina pelkästään magnesiumhydroksidia, mutta tehokkain ja vakain valkaisuprosessi saadaan aikaan käyttämällä vain osakorvausta. Myös osa valkaisuliouksen natriumsilikaatista on mahdollista korvata magnesiumhydroksidilla. Magnesiumhydroksidin käytön edut valkaisussa johtuvat nimenomaan alhaisesta pH:sta ja stabiloivasta vaikutuksesta. Merkittävimpiä saavutettuja etuja ovat esimerkiksi alhaisempi COD, korkeampi saanto, vähentynyt stabiointiaineiden tarve, parantuneet vedenpoisto-ominaisuudet ja korkea bulkki. Toisaalta magnesiumhydroksidin käytöstä aiheutuu myös joitakin haittapuolia prosessille alhaisemman pH:n ja lämpötilan myötä. Edellä mainitut tekijät hidastavat valkaisureaktiota ja näin tornin viipymäaika. Prosessi vaatii myös te-

hokasta sekoitusta, koska magnesiumhydroksidin mineraalipartikkelit sedimentoituvat herkästi esimerkiksi valkaisutorniin ja säiliöihin. (Jäkärä ym. 2009, 371-372.)

### **5.2.8 Valkaisun lämpötila ja reaktioaika**

Lämpötilan nostaminen kiihdyttää peroksidivalkaisun tehoa. Samalla kuitenkin lämpötilan nostaminen nopeuttaa peroksidin hajoamisreaktioita sekä alkalien ja massan välisiä reaktioita. Yleensä HC-sakeudessa tehtävässä valkaisussa valkaisu suoritetaan maksimissaan 70-80°C lämpötilassa. (Jäkärä ym. 2009, 376.)

Valkaisun lämpötila ja valkaisuun käytettävä aika tulee säätää niin, että sopiva määrä valkaisussa käytettävästä peroksidista tulee hyödynnettyä. Valkaisun loputtua massassa olisi hyvä olla peroksidijäämä, jotta massalle ei tapahtuisi alkalien aiheuttamaa tummumista. Valkaisuaika määräytyy usein niin, että mitä korkeammassa lämpötilassa valkaistaan, sitä lyhyempi on valkaisuaika ja päinvastoin. Nykyaikaisessa HC-peroksidivalkaisussa valkaisuaika on noin 2-4 tuntia peroksidiannoksesta riippuen. (Jäkärä ym. 2009, 376.)

### **5.2.9 Loppuhapotus**

Loppuhapotuksen tarkoituksena on neutraloida jäännösalkali ja näin estää massan jälkikellertyminen. Hapotus tehdään pääsääntöisesti rikkidioksidivellä tai joissakin tapauksissa rikkihapolla pH-tasolle 5-6. Rikkidioksidivesi tuhoaa jäännösalkalin lisäksi myös vetyperoksidijäännökset. Tämän ansiosta massassa mahdollisesti jäljellä olevat rautayhdisteet eivät hapetu värillisiksi. Lisäksi rikkidioksidi myös pelkistää massassa jäljellä olevat värilliset rautayhdisteet värittömiksi (Prowledge Oy 2017).

Jäännösperoksidin tuhoaminen on välttämätöntä, jos peroksidivalkaisua seuraa pelkistävä ditioniittivalkaisu. Mikäli massan peroksidia ei tuhota, jäännös-

peroksidi kuluttaa pelkistäviä valkaisukemikaaleja, jolloin valkaisun teho laskee. Monivaiheisessa peroksidivalkaisussa puolestaan jäännösperoksidia ei tule tuhota ennen viimeistä pesuvaihetta. (Jäkärä ym. 2009, 377.)

### 5.3 Ditioniittivalkaisu

#### 5.3.1 Ditioniittiliuos

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  on valkoinen jauhemainen aine, joka toimitetaan tehtaalle ja annostellaan massaansa 5-10-prosenttisena vesiliuoksena. Yleinen tapa on kuitenkin valmistaa ditioniittia tehtaalla kemiallisesti natriumboorihydridiliuoksesta, lipeästä ja rikkidioksidista yhtälön 1. mukaisesti (Jäkärä ym. 2009, 382.) :



Taulukossa 3. kuvataan ditioniitin valmistuksessa käytettävät raaka-aineet. valmistettaessa 1000kg 100% ditioniittia, 90% hyötysuhteella ja 10 paino-%-liuoksena.

Taulukko 3. (Prowledge Oy 2017.)

Natriumboorihydridiliuos	500 kg	363l
50%-NaOH-liuos	650 kg	435l
Rikkidioksidi	860 kg	-
Vesi	7990 kg	7990l

Ditioniitti hajoaa herkästi vesiliuoksessa. Hajoamiseen vaikuttaa voimakkaasti, joutuuko liuos kosketuksiin ilman kanssa. Ilmassa oleva happi aiheuttaa ditioniitin hajoamista ja happamat reaktiotuotteet pudottavat liuoksen pH:ta, mikä edelleen kiihdyttää hajoamista. Liuoksen pH:n nostaminen tasolle 8-10 hidastaa oleellisesti ditioniitin hajoamista. Myös korkea lämpötila nopeuttaa ditioniitin hajoamista ja mitä väkevämpi ditioniittiliuos, sitä nopeammin se hajoaa.



Ditioniitin hajoamista tapahtuu aina, joten parhaiten sen hajoamista välttää, kun varastointiaika pysyy mahdollisimman lyhyenä. (Prowledge Oy 2017.)

### 5.3.2 Valkaisureaktiot

Vaikuttavana kemikaalina ditioniittivalkaisussa toimii natriumditioniitti  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Ditioniin vaikutus perustuu sen voimakkaaseen pelkistyskykyyn. Mekaanisen massan valkaisu ditioniitilla saavutetaan yleensä maksimissaan 12 ISO-yksikön vaaleuden nosto. Tästä syystä ditioniitin käyttö yksinään rajoittuu matalavaaleuksiin paperilaatuihin. Ditioniittia voidaan kuitenkin hyödyntää yhdistelmävalkaisu peroksidivaiheen jälkeen, jolloin voidaan päästä korkeampiin vaaleuksiin. (Prowledge Oy 2017.)

Valkaisu ditioniitilla suoritetaan usein tornivalkaisuna, mutta toinen yleinen ratkaisu on annostella ditioniitti massaan juuri ennen massan syöttöä konekyyppiin. Tällöin ditioniitilla saadaan vähäinen, mutta joskus puuttuva vaaleuden nousu aikaan. (Jäkärä ym. 2009, 385-387.)

Ditioniittivalkaisun reaktioita ligniinin kromoforien kanssa ei tunneta yhtä hyvin kuin peroksidivalkaisu tapahtuvia hapettavia valkaisureaktioita. Kemiallista luonteeltaan ditioniittivalkaisu on kuitenkin pelkistävä valkaisu. Tärkein tunnettu valkaisureaktio on ligniinin värillisten kinoidisten ryhmien pelkistyminen värittömiksi hydrokinoneiksi. Kyseinen reaktio on käänteinen, joten massan oikea-aikaisella käsittelyllä on oleellinen merkitys (Prowledge Oy 2017). Muita tutkittuja pelkistäviä reaktioita ditioniittivalkaisu ovat  $\alpha$ -karbonyyliyhymien, koniferyylidiasetaatin ja -aldehydin sekä  $\text{Fe}_2^+$ -ionien pelkistyminen värittömiksi (Jäkärä ym. 2009, 383).

### 5.3.3 Ditioniittiannos

Merkittävin muuttuja ditioniittivalkaisu on ditioniittiannos. Normaalisti annos on noin 0,5%-1% ditioniittia massassa. Tornivalkaisu mentäessä yli 1,1%

annokseen vaaleus ei enää nouse vaan jopa huononee. Jakamalla annostusta useaan vaiheeseen voi kokonaisannos olla kuitenkin noin 1,3-1,4%. (Jäkärä ym. 2009, 383.)

#### **5.3.4 Kelatointi**

Kuten peroksidivalkaisussa, myös ditioniittivalkaisussa raskasmetalleilla on negatiivinen vaikutus lopputulokseen. Raskasmetalli-ionit kuten rauta, mangaani ja kupari katalysoivat ditioniitin hajoamista. Myös ditioniittivalkaisussa kompleksinmuodostajina käytetään EDTA:ta ja DTPA:ta sitomaan raskasmetalleja. Lisäksi kelaattina voidaan käyttää natriumpolyfosfaattia (STPP). Kompleksinmuodostajan käyttö nostaa yleensä hiukan vaaleutta samalla ditioniittiannostuksella ja myös vaaleuden pysyvyys on parempi. (Prowledge Oy 2017.)

#### **5.3.5 pH-alue**

Optimaalinen pH ditioniittivalkaisussa on noin alueella 4,5-6,5. Alhaisemmissa lämpötiloissa optimaalinen pH-alue on laajempi, kun taas korkeissa 70-80°C lämpötiloissa hyvä pH-alue on enää 5,5-6,5. PH:n ollessa alle 4 ditioniitin stabiilius on alhainen, mikä voi johtaa valkaisukemikaalin hajoamiseen ja hukkaan menemiseen. Liian korkeassa pH:ssa puolestaan alkalinen aiheuttaman massan tummumisen riski kasvaa ja ditioniittiannoksen olisi oltava hieman suurempi halutun vaaleuden saavuttamiseksi. Valkaisussa on otettava huomioon, että käytettäessä ditioniittia pH laskee valkaisun aikana 0,3-1 yksikköä, koska valkaisussa syntyy happamia yhdisteitä. Valkaisun pH:n säätöön voidaan käyttää natriumbikarbonaattia. (Jäkärä ym. 2009, 384.)

#### **5.3.6 Sakeus**

Valkaisu ditioniitilla suoritetaan yleensä matalassa, n. 3-5% sakeudessa. Matalan sakeuden valkaisussa etuna on, että laiteinvestointikustannukset ovat pienet. Toisena tärkeänä etuna on, ettei massan sekaan pääse ilmaa. Ilmassa oleva happi aiheuttaa ditioniitin hajoamista sekä se saattaa aiheuttaa jo pelkistyneiden kromoforien uudelleen hapettumisen värillisiksi. (Jäkärä ym. 2009, 384)

### 5.3.7 Reaktioaika ja lämpötila

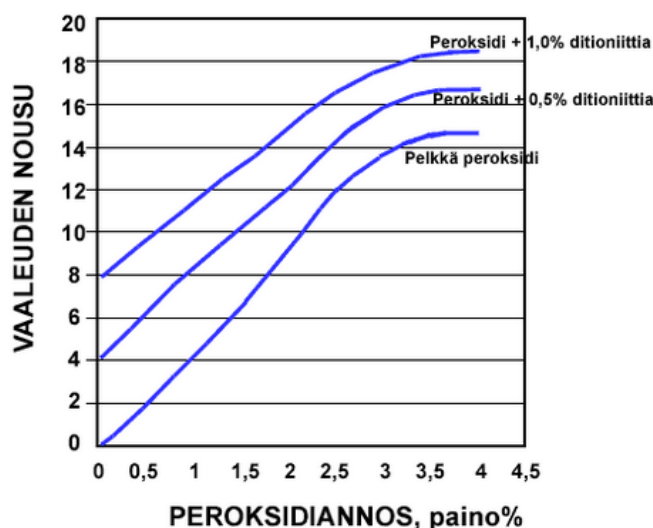
Reaktioaika ei ole kriittinen muuttuja ditioniittivalkaisussa. Suurin osa valkaisu tapahtuu normaalisti 10-20 minuutissa 1%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -annoksella. Pidempiä 30-60 minuutin reaktioaikoja käytetään yleensä, jotta saadaan hyödynnettyä koko ditioniittiannoksen teho. (Jäkärä ym. 2009, 385)

Optimaalinen valkaisuun lämpötila riippuu monesta tekijästä. Yleensä lämpötilan nosto kiihdyttää valkaisureaktioita, mutta se voi myös aiheuttaa vaaleuden alenemista. Normaalisti ditioniittivalkaisuun lämpötila on noin 50-70°C. Vaaleushuippu voidaan saavuttaa 80°C lämpötilassa, mutta tällöin myös valkaisuun optimaalinen pH-alue on hyvin kapea. (Jäkärä ym. 2009, 385)

## 5.4 Yhdistelmävalkaisu

Peroksidi- ja ditioniittivalkaisuun yhdistelmää voidaan käyttää usealla eri tavalla. Lisättäessä ditioniittivaihe peroksidivalkaisuun jälkeen, saadaan ditioniitilla parhaimmillaan aikaan muutaman vaaleusyksikön nousu. On myös mahdollista käyttää ensin ditioniittia ja sen jälkeen peroksidi-ditioniitti-yhdistelmää tai MC-peroksidi + HC-peroksidi + ditioniitti-yhdistelmää (Jäkärä ym. 2009, 385-386). Käytettäessä yhdistelmävalkaisua voidaan vähentää ditioniittia kalliimman peroksidin käyttöä, mutta kuitenkin saavuttaa korkeitakin vaaleuksia matalammilla kustannuksilla. Kaksivaiheisella peroksidi-ditioniitti-yhdistelmävalkaisulla voidaan saavuttaa noin 15-20 yksikön vaaleuden nousu (kuva 11). (Prowledge Oy 2017.)

## PEROKSIDI + DITIONIITTIVALKAISU



Kuva 11. Peroksidin ja ditioniitin yhteisvaikutus vaaleuteen. (Prowledge Oy 2017.)

Perinteisessä kaksivaiheisessa yhdistelmävalkaisussa suoritetaan ensin hapettava peroksidivalkaisu tornivalkaisuna. Määritetyn tornivalkaisuaian jälkeen tornista purettava massa johdetaan kaksoisviirapuristimelle, jossa massalle suoritetaan pesu, jolla saadaan massasta pestyä jäännösperoxidia talteen. Pesulla on merkittävä vaikutus massan puhtauteen ja tasalaatuisuuteen. Vielä pesun jälkeen massaan jäävä jäännösperoxidi tuhotaan hapottamalla massaa rikkidioksidivedellä tai vaihtoehtoisesti rikkihapolla. Hapotus on erityisen tärkeä vaihe ennen pelkistävän ditioniitin lisäämistä. Mikäli massaa ei hapoteta riittävän hyvin ja massaan jää peroksidia, heikentää se pelkistävän ditioniitin valkaisutehoa. Hapotuksen jälkeen ditioniittivaihe voidaan suorittaa tornivalkaisuna tai lisätä ditioniittia massa juuri ennen varastokyyppiin tai paperikoneelle syöttöä. (Jäkärä ym. 2009, 385.)

### 5.5 Valkaisun vaikutus massan ominaisuuksiin

Vaaleuden nostamisen ohella, valkaisulla on muitakin vaikutuksia massan laatuun. Peroksidivalkaisu parantaa massan jauhautuvuutta ja lujuusominaisuuksia. Lujuusominaisuuksien paraneminen aiheutuu pääosin alkalisuudesta, joka vaikuttaa kuitujen taipuisuuteen. Tavoiteltaessa korkeampia lujuusarvoja, voidaan käyttää korkeampia alkaliannoksia. Peroksidivalkaisu parantaa myös massan puhtautta ja laskee uuteainepitoisuutta. (Prowledge Oy, 2017.)

Ditioniittivalkaisulla ei ole merkittävää vaikutusta massan freenekseen tai fysikaalisiin ominaisuuksiin. Myös ditioniittivalkaisun saanto on korkea. (Jäkärä ym. 2009, 393.) Vaaleuden pysyvyys pelkällä ditioniittivalkaisulla on kuitenkin heikkoa. Tämä johtuu siitä, että pelkistyneet kromoforit hapettuvat helposti takaisin värillisiksi yhdisteiksi ilman hapen vaikutuksesta. Vaaleuden pysyvyyteen voidaan vaikuttaa jonkin verran kelatointiaineiden optimaalisella käytöllä. (Prowledge Oy, 2017)

## **6 KOKEELLINEN OSA**

### **6.1 Osahiomono 3**

Anjalan hiomon osahiomolinja H3 valmistaa valkaistua painehioketta Paperikone 3:n käyttöön. PK3 tuottaa päällystämätöntä erikoissanomalehtipaperia, kirjapaperia ja jatkolomakepaperia. (Stora Enso 2017.). Hiokkeen ohella PK3 käyttää raaka-aineenaan havusellua ja Anjalan tehtaassa hiertämöllä valmistettua kuumahierrettä.

Hiokkeen valkaisu toteutetaan sekä peroksidia, että ditioniittia hyödyntävällä kaksivaiheisella yhdistelmävalkaisulla HC-sakeudessa. Loppuvaaleustavoite hiokkeelle on 78. Ennen valkaisuprosessia kuusipölleistä on hiottu massaa painehiomakoneissa, massan sakeutta on nostettu painesaostajilla, lajittelu on suoritettu painelajittimilla ja lopuksi massa on saostettu kiekkosaostajilla. Kiekkosaostajilta massa pumpataan n.7%:n sakeudessa MC-pumpulla varsinaiseen valkaisuprosessiin.

7% sakeudessa tulevan massan sakeutta nostetaan ennen valkaisua telapuristimilla n. 30%:n tasolle. Korkeassa sakeudessa oleva massa siirretään ruuvikuljettimilla mikserinä toimiviin frotapulppereihin, joissa peroksidivalkaisu liuos sekoitetaan massaan. Miksereiltä massa johdetaan alaspäin virtaavaan valkaisutorniin. Tornissa tapahtuvat varsinaiset peroksidivalkaisun reaktiot. Yleisimmin valkaisun peroksidiannos on 1,6%, viiveaika noin 2h ja lämpötila noin 60°C. Peroxidivalkaisun tavoitteena on nostaa massan vaaleutta noin 15% ISO.

Purettaessa massa valkaisuutornin pohjalta, annostellaan siihen 15%:n väkevyydessä olevaa lipeää. Tämä normaalista poikkeava ratkaisu on käytössä sen vuoksi, koska tornin jälkeen ei ole käytössä katkaisupesua, jolla massasta saataisiin pestyä jäännösperoksidia pois. Valkaisuun jälkeinen jäännösperoksidimäärä on usein tarpeettoman korkea. Tästä johtuen lipeän tarkoituksena on nostaa massan pH:ta, jotta massan hapottamiseen voidaan käyttää tarpeeksi rikkidioksidivettä jäännösperoksidin tuhoamiseksi. SO<sub>2</sub>-veden annostelua massaan säädelään pH-mittauksen avulla. PK3:n prosessi toimii neutraalissa pH:ssa, joten massan pH ei saa laskea hapotuksessa liian alas.

Jäännösperoksidi on tuhottava huolellisesti massasta, jottei se heikennä ditioniitin valkaisuutehoa. Lipeän annostelun jälkeen massalle suoritetaan hapotus rikkidioksidivedellä, joka tuhoaa peroksidijäämät. Hapotuksen jälkeen massan pH:ta säädetään hiukan ylöspäin natriumbikarbonaatilla. Tämän jälkeen massa pumpataan varastotorniin, josta edelleen PK3:lle. Massaan annostellaan tilanteesta riippuen 0-1% annos ditioniittia juuri ennen PK3:lle pumppaamista. Ditioniittivalkaisulla saadaan massalle noin kahden ISO-yksikön vaaleuden nousu.

## **6.2 H3-linjan valkaisuun haasteet**

### **6.2.1 Valkaisuutorni**

Hiokkeen tornivalkaisu korkeassa sakeudessa on haastavaa, koska valkaisu-liuoksen riittävää sekoittumista sakeaan massaan on hankala taata. H3-linjan valkaisuutornin (kuva 12) ongelmana on, ettei se ole nykyaikaiseen korkeasakeusvalkaisuun täysin optimaalinen. Siinä ei ole nykyaikaisissa valkaisuutorneissa käytettävää pohjakaavaria (kuva 13) laisinkaan, joten tornin purku on poistopumpun imun varassa. Tornissa on kolme kylkisekoitinta, joilla massaa sekoitetaan ja lisäksi torniin syötetään kolmeen eri kohtaan laimennusvettä. Näiden tekijöiden vuoksi massan sekoittuminen tornissa on epätasaista ja tornin purkusakeus vaihtelee noin 3-4,5% välillä. Epävakaan sakeuden myötä massan pH ja jäännösperoksidin määrä vaihtelee, mikä aiheuttaa vaihtelua massan hapotuksessa. Hapotukseen menevän SO<sub>2</sub>-veden määrä säätyy pH-

mittauksen mukaan. Tornin viipymäaika peroksidin kulumiseksi ei myöskään voida yleensä pitkittää suurten tuotantomäärien vuoksi.



Kuva 12. H3- valkaisutornin pohja, kylkisekoitin, purkuputki ja näytteenottopisteet.



Kuva 13. HC-valkaisutorneissa käytettävä pohjakaavari, jota H3-linjan valkaisutornissa ei ole käytössä. (Andritz)

### 6.2.2 Pesupuristimen puute

Yhdistelmävalkaisussa on erittäin tärkeää poistaa peroksidivaiheen jälkeen massassa jäljellä oleva jäännöspetroksidi. Yleensä peroksidia poistetaan massasta pesemällä massa pesuviirapuristimella ennen kuin se hapotetaan  $\text{SO}_2$ -vedellä. Tornin jälkeen massassa olevaa peroksidia saadaan pesussa pois sekä uudelleen kiertoon ja hapotus puolestaan tuhoaa massaan jäljelle jääneen jäännöspetroksidin.

H3-linjalla ei ole valkaisutornin jälkeen käytössä ollenkaan pesuviirapuristinta. Puristimen puute aiheuttaa sen, että massassa olevaa jäännöspäroksidia ei lainkaan pestä pois, vaan se pyritään pelkästään tuhoamaan hapottamalla. SO<sub>2</sub>-vettä ei voida kuitenkaan annostella massaan tarpeeksi, jotta pH pysyisi halutulla alueella ja koko jäännöspäroksidimäärä saataisiin tuhottua.

Pesupuristimen puuttuminen prosessista on pyritty korvaamaan annostelemalla ennen hapotusta massaan lipeää. Lipeän avulla massan pH:ta saadaan nostettua ylöspäin, jotta SO<sub>2</sub>-vettä voidaan annostella riittävästi jäännöspäroksidin tuhoamiseksi massan pH:n säilyessä halutulla alueella. Lipeän käyttö hapotuksen tehostamiseksi on todettu toimivaksi ratkaisuksi, mutta sopivan lipeämäärän määrittästä ei ole tehty.

### 6.2.3 Magnesiumhydroksidin käyttö

H3-linjan päroksidivalkaisussa käytettiin koeajojen aikana magnesiumhydroksidia (Mg(OH)<sub>2</sub>) valkaisuliuoksen lipeän osakorvaajana. Valkaisuliuoksen NaOH:sta 30% on korvattu magnesiumhydroksidilla. Lipeän osakorvauksen tavoitteena on säästää valkaisun kustannuksissa ja luoda stabiilimmat valkaisuolosuhteet. Magnesiumhydroksidin käyttö vähentää kalsiumsaostumien riskiä. Muita magnesiumhydroksidin tuomia hyötyjä ovat muun muassa alhaisempi COD ja vähentynyt natriumsilikaatin tarve, mikä on eduksi paperikoneen mären pään kemian hallinnalle.

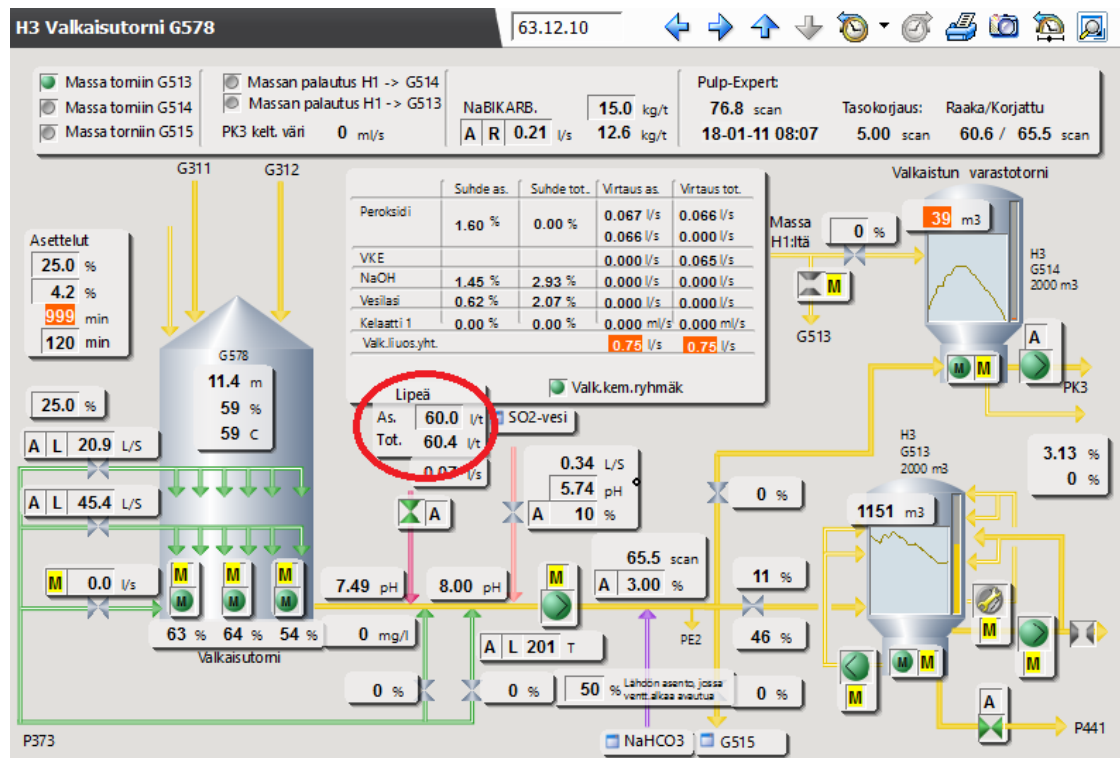
Haastateltaessa operaattoreita, ilmeni ettei magnesiumhydroksidin käyttäminen valkaisuliuoksessa ole aiheuttanut valkaisutulokseen merkittäviä muutoksia. Valkaisuun kuluva aika ja tornin jälkeinen vaaleus ovat pysyneet samalla tasolla kuin pelkkää natriumhydroksidia käytettäessä. Ongelmia on kuitenkin aiheuttanut magnesiumhydroksidin mineraalipartikkelien saostuminen useisiin paikkoihin prosessissa. Magnesiumhydroksidin on havaittu saostuvan muun muassa valkaisutornin ja valkaisuliuossäiliön pohjalle, miksereihin ja putkistoihin. Etenkin valkaisutornin pohjaan on useasti saostunut paksu, vaalea mineraalikerros, jonka pois pesemiseksi ei paloveden paine ole riittänyt. Saostumat



ovat myös voineet aiheuttaa haasteita tornin poistopumppauksessa. Tehokkaammalla sekoituksella saostumien määrä voisi mahdollisesti olla vähäisempi.

## 7 TYÖN TAVOITE JA TOTEUTUS

Työn alussa jälkilipeää annosteltiin peroksidivalkaisutornin jälkeen massaan 60 l/t käyttäessä valkaisuissa 1,6% peroksidiannosta. Kyseisen NaOH-määrän avulla massan pH on saatu nostettua tarpeeksi korkealle, jotta SO<sub>2</sub>-vettä voidaan annostella jäännösperoksidin tuhoamiseen riittävä määrä. Jäännösperoksidin tuhoaminen on välttämätöntä ditioniittivalkaisun toimivuuden kannalta. Tämän työn tarkoituksena oli säätää käytettävä lipeämäärä alhaisemmaksi, mutta kuitenkin ditioniittivalkaisun kannalta riittäväksi. NaOH:n käytön vähentämisellä pyritään säästöihin kemikaalikustannuksissa. Jälkilipeän annostelupaikka on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Jälkilipeän annostelu prosessissa (Valmet).

Työssä oli tarkoitus määritellä sopiva jälkilipeämäärä suorittamalla koeajosarjoja erikokoisia lipeäannoksia käyttäen ja tarkastella massassa tapahtuvia, pääosin vaaleuteen vaikuttavia muutoksia. Kaikkien koeajojen aikana käytet-

tiin samaa valkaisureseptiä. Koeajojen tuloksia tarkasteltiin laboratoriomääritysten sekä online-mittausten avulla. Tulosten perusteella voitiin säätää käytettävän jälkilipeän määrä sopivaksi.

Koeajoja hiomolla suoritettiin 04.12.2017 – 11.01.2018 seitsemänä eri päivänä, tuotannon salliman tilanteen mukaan. Koeajoissa käytettiin lipeäannoksia 0 – 70 l/t väliseltä alueelta. Lipeän annostelua rajoittivat ohjausjärjestelmä Valmet DNA:n määritetyt säätörajat, joiden mukaan annosta pystyi säätämään 30 – 70 l/t välillä tai vaihtoehtoisesti pysäyttämään lipeän annostelun kokonaan. Massanäytteitä otettiin neljästä eri pisteestä. Näytteenottopisteet on esitetty kuvissa 15-18. Pääpaino näytteidenotossa oli heti peroksidivalkaisutornin jälkeen ja SO<sub>2</sub>-veden annostelun jälkeen. Lisäksi pidempiaikaisten koeajojen aikana otettiin näytteet painesaostajan syötöstä (lähtövaaleus) sekä PK3:lle pumpattavasta massasta, johon oli annosteltu ditioniittia (loppuvaaleus).



Kuva 15. Näytteenottopiste 1. (Painesastajan syöttö)



Kuva 16. Näytteenottopiste 2. (Valkaisutornin purku)



Kuva 17. Näytteenottopiste 3. (Hapotuksen jälkeen)



Kuva 18. Näytteenottopiste 4. (PK3:lle pumppaus)

Koeajopäivät alkoivat aamuisin ottamalla massanäytteet jokaisesta neljästä edellä mainitusta näytteenottopisteestä. Painesaostajan syötöltä otetusta pisteestä määritettiin massan lähtövaaleus ja kaikkien muiden pisteiden näytteistä jäännösperoksidi, pH ja vaaleus. Koeajopäivien aikana kokeiltiin 2-5 erikokoista lipeäannosta päivää kohden. Yhtä annosta syötettiin massaan aina noin 45 minuutin ajan, jotta prosessissa halutut muutokset ehtivät tapahtua ja näytteenotto ehdittiin suorittaa. Näiden lyhyiden koeannosten aikana näytteet otettiin vain valkaisutornin purusta ja hapotetusta massasta. PK3:lle lähtevän massan näytteet otettiin pelkästään aamuisin, koska NaOH-annoksen muutoksen vaikutukset näkyisivät tässä pisteessä vasta usean tunnin kuluttua varastotornin viiveen vuoksi. Päivän koeajosarjan jälkeen asetettiin myös jokin

tietty alkuperäisestä poikkeava lipeämäärä virtaamaan prosessiin yön yli. Näin saatiin taas seuraavana aamuna otettua näytteet jokaisesta pisteestä.

Hiomolta otetuille massanäytteille suoritettiin laboratoriomittaukset, joissa määritettiin massojen jäännösperoksidimäärä, pH ja vaaleus. Massan sakeus mitattiin online-mittauksena. Painesäostajan syötöltä otetusta näytteestä määritettiin pelkästään vaaleus. Vaaleuden määritykset suoritettiin ISO 2470-standardin mukaan. Kuvassa 18. on havaittavissa massan vaaleuskehitys painesäostajan syötöltä PK3:lle asti. Näytteiden kuljetus paperikemikaalilaboratorioon oli tärkeä suorittaa välittömästi näytteenoton jälkeen, jotta jäännösperoksidi- ja pH-mittauksissa saatiin mahdollisimman tarkat prosessia vastaavat tulokset.



Kuva 19. Massan vaaleuskehitys arkeissa lähtövaaleudesta loppuvaaleuteen järjestyksessä näytteenottopisteittäin.

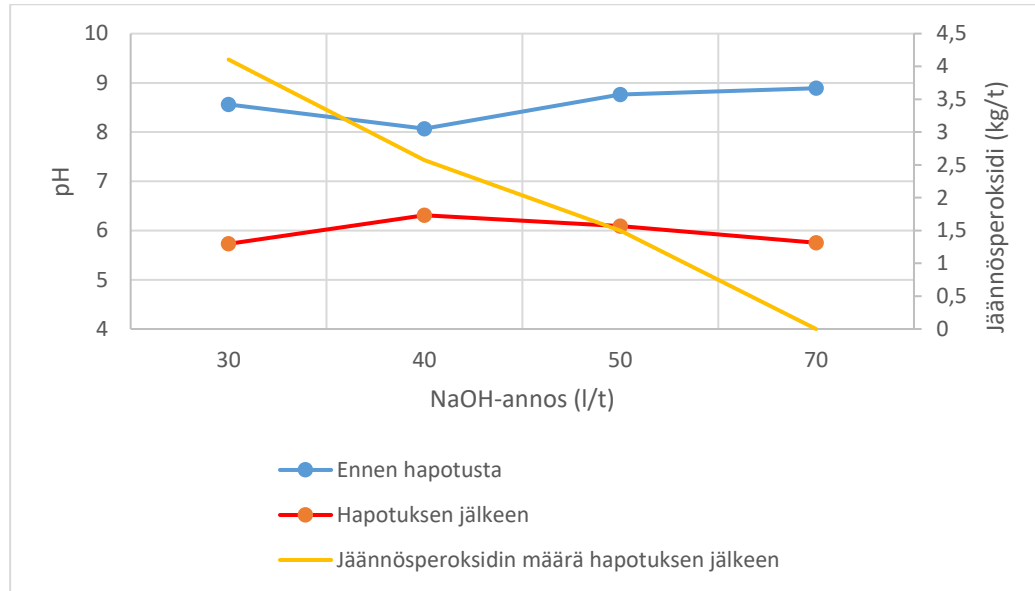
## 8 TULOKSET

Laboratoriossa määritettiin massanäytteistä pH, jäännösperoksidi ja vaaleus. Tässä osiossa käsitellään saatuja tuloksia tarkemmin. Saatujen tulosten perusteella päätettiin jälkilipeäannos, jota tullaan jatkossa käyttämään H3-linjan valkaisussa.

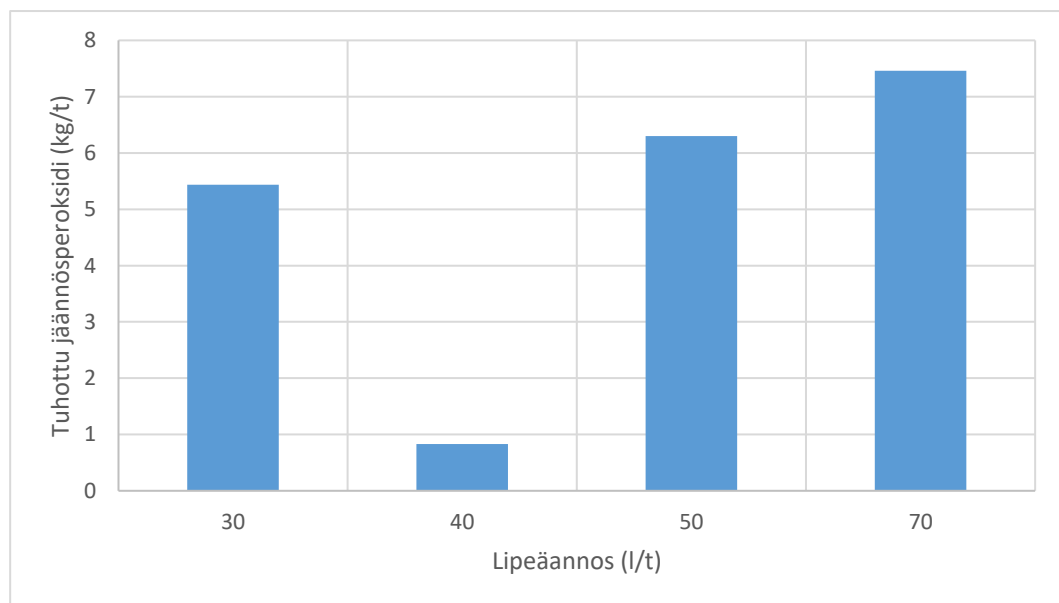
Massan pH:n käyttäytymistä tarkasteltiin näytteistä, jotka otettiin valkaisutornin purusta ennen hapotusta ja hapotuksen jälkeen.  $\text{SO}_2$ -veden annostelu on määritetty pH-säädön mukaan, eli mitä korkeampi on tornista purettavan massan pH, sitä enemmän siihen annostellaan  $\text{SO}_2$ -vettä. Tämän vuoksi hapotus



ja sen myötä jäännöspetroksidin tuhoaminen onnistui parhaiten alku-pH:n ollessa korkea eli korkeampia lipeäannoksia käytettäessä. Hapotuksen onnistuminen eri jälkilipeäannoksia käytettäessä on esitetty kuvassa 20 ja tuhotun jäännöspetroksidin määrä kuvassa 21.



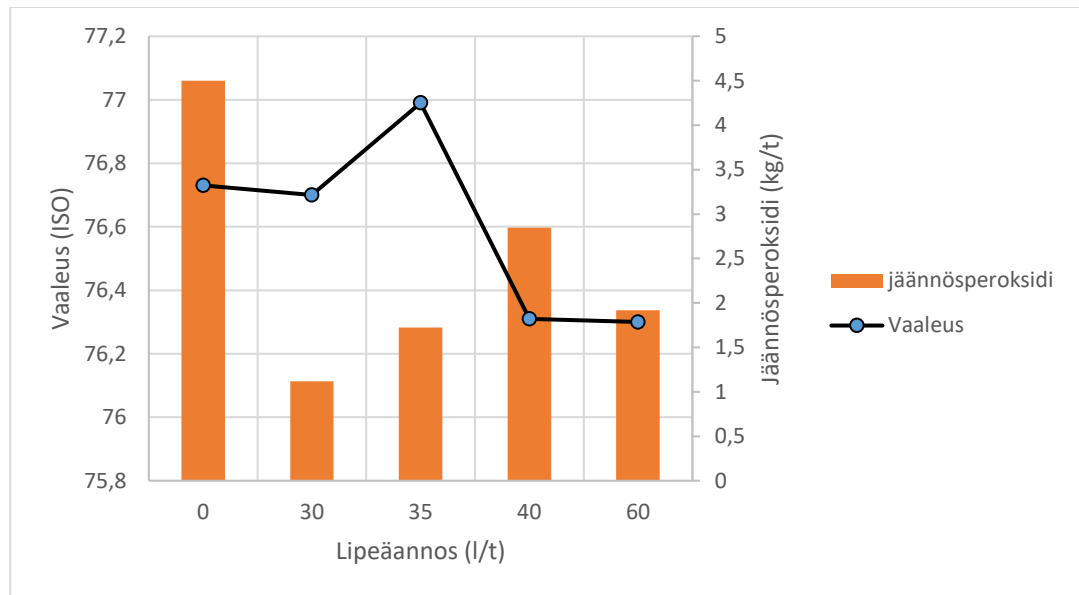
Kuva 20. Hapotuksen vaikutus jäännöspetroksidin tuhoamiseen (3.1.2018).



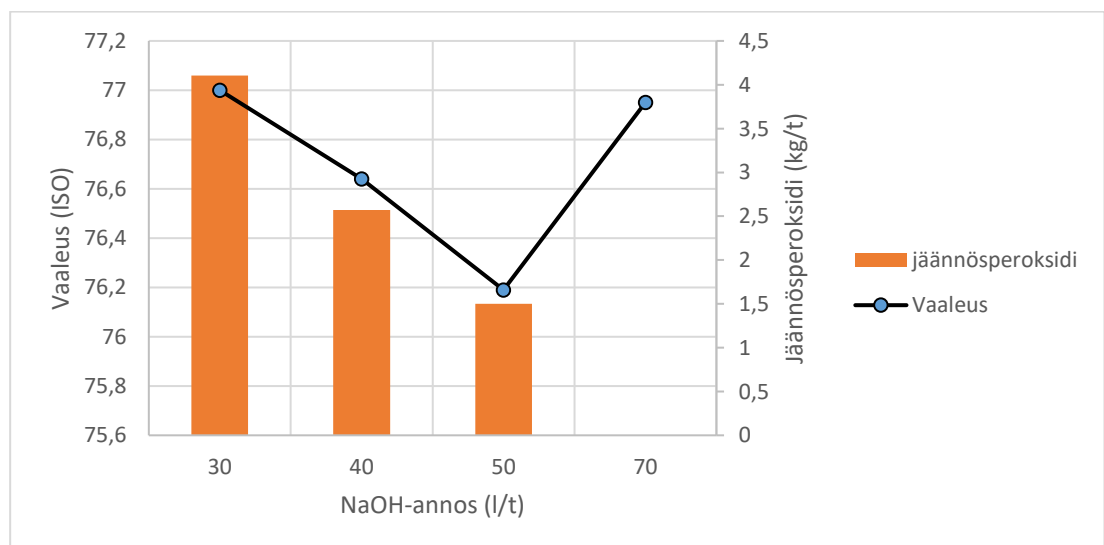
Kuva 21. Tuhottu jäännöspetroksidimäärä käytetyillä jälkilipeäannoksilla (3.1.2018).

Koeajoissa todettiin, että suurempaa lipeäannosta käytettäessä saadaan tehokkaammin tuhattua massassa oleva jäännöspetroksidi kuin pienillä annoksilla. Pienellä jäännöspetroksidimäärällä hapotuksen jälkeen ei

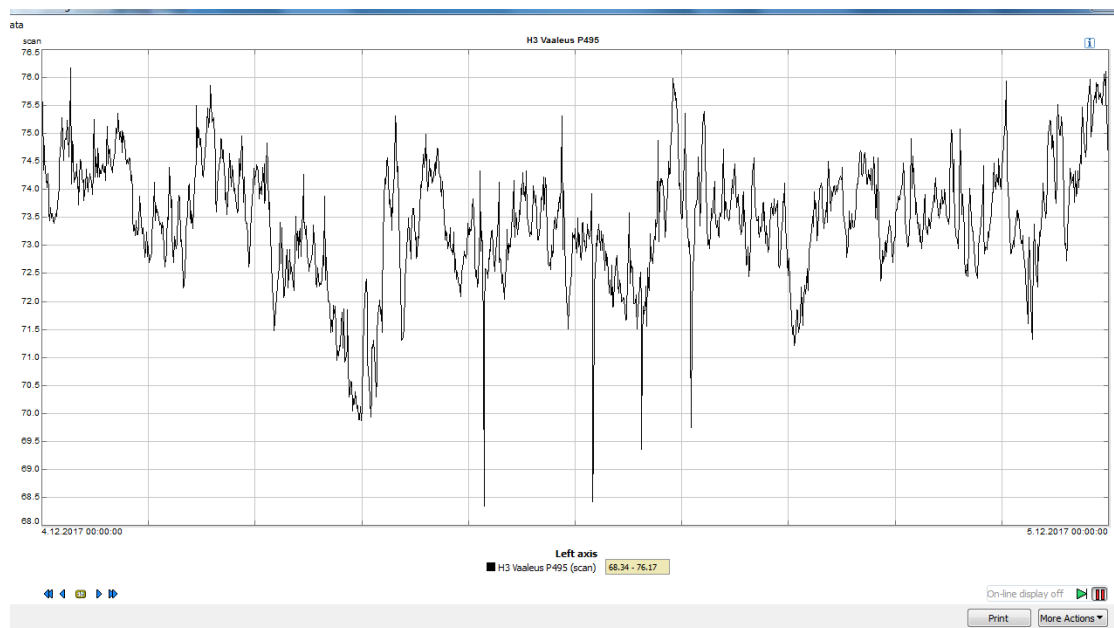
kuitenkaan ole kriittistä merkitystä massan loppuvaaleuteen (kuvat 22 ja 23). Myös online-mittauksissa (kuvat 24 ja 25) vaaleutta tarkastellessa huomattiin, ettei vaaleudessa ole merkittävää muutosta lipeäannosta muutettaessa. Jäännöspetroksidista valtaosa on kuitenkin tuhottava, sillä pitkällä aikavälillä massan loppuvaaleus voi heikentyä merkittävästi.



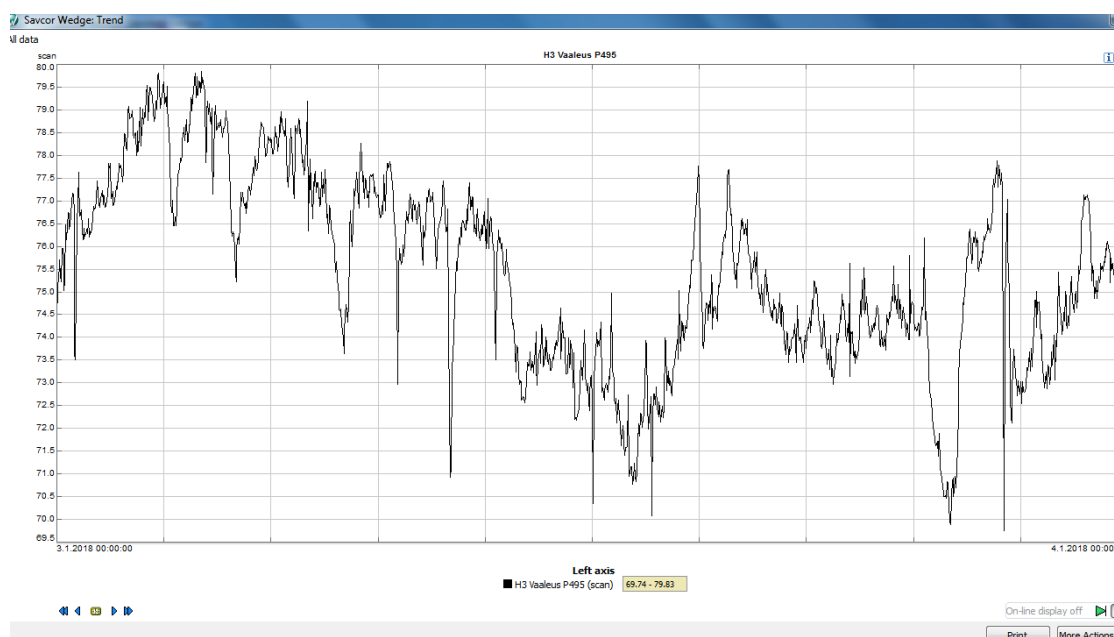
Kuva 22. Jäännöspetroksidin vaikutus hapotetun massan vaaleuteen eri lipeäannoksilla kolmen kiven tuotannolla (12.12.2017).



Kuva 23. Jäännöspetroksidin vaikutus hapotetun massan vaaleuteen eri lipeäannoksilla 4-5 kiven tuotannolla (3.1.2018).



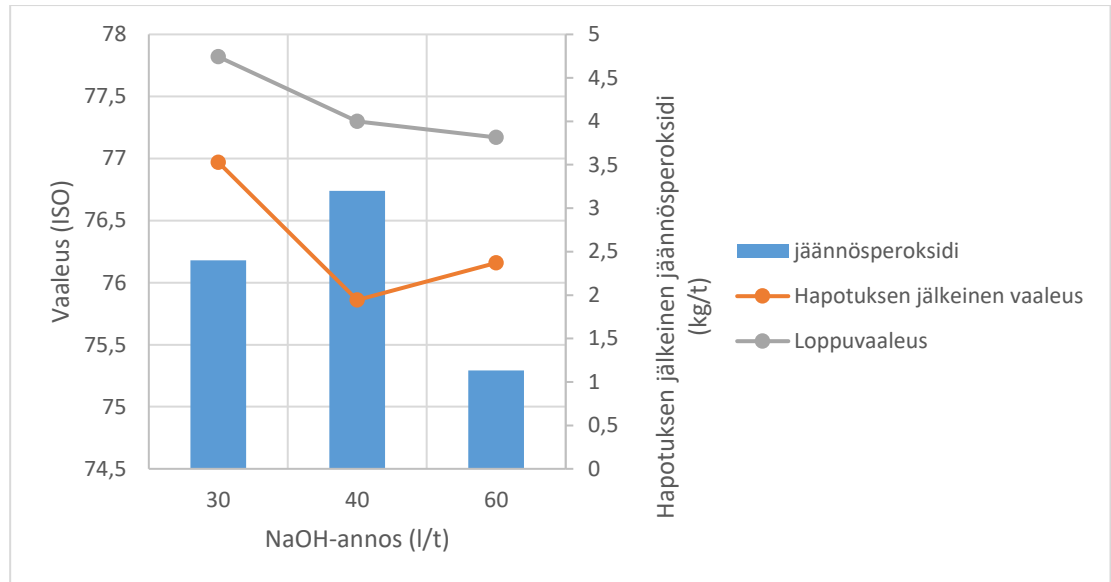
Kuva 24. Vuorokauden pituisen online-mittauksen vaaleuskäyrä alkuperäisellä lipeäannoksella. (Savcor)



Kuva 25. Vuorokauden pituisen online-mittauksen vaaleuskäyrä uusitulla lipeäannoksella. (Savcor)

Pidempiaikaisissa koeajoissa päästiin tarkastelemaan myös massan loppuvaaleutta. Tällöin voitiin tutkia, onko käytetyllä lipeäannoksella merkittävää vaikutusta loppuvaaleuteen ja kuinka paljon jäännöspetroksidimäärä vaikuttaa ditioniittivalkaisun tehokkuuteen. Saatujen

tulosten perusteella ditioniittivalkaisu toimi lähes samalla tavalla jokaisella testatulla lipeäannoksella ja paras loppuvaaleus saavutettiin yllättäen kaikista pienintä lipeäannosta käytettäessä (kuva 26).



Kuva 26. Lipeäannoksen vaikutusta jäännöspäroxidiin, hapotuksen jälkeiseen vaaleuteen ja loppuvaaleuteen. (Jokaista NaOH-annosta pidetty vuorollaan käytössä yön yli)

## 9 YHTEENVETO

Työn aikana tutkittiin yhdistelmävalkaisuun vaikuttavia tekijöitä kirjallisuuden pohjalta, mutta myös käytännön tasolla. Aluksi kirjallisuusosassa tutkittiin pääasiassa eri valkaisumenetelmiä ja valkaisussa tapahtuvia kemiallisia reaktioita. Kokeellisen osan tärkeimpänä tavoitteena oli selvittää H3-linjan peroksidivalkaisussa tornin jälkeisen jälkilipeän käytön tarpeellisuutta ja optimoida käytettävä NaOH-määrä sopivaksi. Opinnäytetyö oli haastava, koska yhdistelmävalkaisu sisältää runsaasti huomioon otettavia muuttujia.

Pääpainopisteenä työssä oli jälkilipeän käytön vähentäminen. Lipeän käyttö on välttämätöntä, koska valkaisutornin jälkeen ei ole käytössä pesupuristinta ja jäännöspäroxidi on saatava massasta pois ennen ditioniittivalkaisua. Tornin jälkeinen massan pH on kuitenkin liian alhainen suoraan hapotettavaksi, joten NaOH:n avulla sen pH:ta nostetaan.



Suoritettujen koeajojen ja tehtyjen laboratoriomääritysten lopputuloksena valkaisussa käytettäväksi jälkilipeämääräksi valittiin 1,6% peroksidiannosta käytettäessä 30 l/t, eli määrä puolitettiin alkuperäisestä. Koeajojen aikana havaittiin, että käytettäessä korkeita jälkilipeäannoksia jäännösperoksidi saadaan lähes kokonaan tuhottua hapotuksessa. Pienemmillä NaOH-annoksilla peroksidi tuhoutuu vähemmän, mutta kuitenkin riittävä määrä ditioniittivalkaisun toimivuuden ja massan loppuvaaleuden kannalta. Jälkilipeän käyttöä ei voida kuitenkaan kokonaan lopettaa, koska tällöin korkeaksi jäävä jäännösperoksidi heikentää merkittävästi ditioniittivalkaisun tehoa H3-linjalla. Lisäksi peroksidin jäädessä vesikiertoon, myös TMP:n ditioniittivalkaisu voi heikentyä.

Jatkoa ajatellen koeajoja voisi suorittaa vielä pidempinäkin jaksoina, jolloin voitaisiin varmistua tarkemmin prosessiin vaikuttavista muutoksista. Esimerkiksi voisi tutkia, jääkö pitkällä aikavälillä vesikiertoon merkittävää määrää jäännösperoksidia tämän työn lopputuloksena valittua lipeäannosta käytettäessä. Lisäksi Valmet DNA-ohjausjärjestelmään voisi tehdä ohjelmamuutoksen jälkilipeäannoksen asetusarvon säätämiseksi alemmalle tasolle. Tämän työn aikana koeajoja suoritettiin käyttämällä annoksia 30 – 70 l/t välillä, sekä annoksella 0 l/t. Ohjelmamuutoksen avulla voisi suorittaa pitkäaikaisia koeajoja käyttäen lipeäannoksia myös 0 – 30 l/t välillä. Näin voitaisiin tutkia, voisiko vieläkin pienempi lipeäannos olla riittävä apu jäännösperoksidin tuhoamisessa. Jatkossa voisi myös määrittää optimaalisen jälkilipeäannoksen poikkeustilanteissa käytettäviä korkeampia peroksidiannoksia varten, koska valkaisutornin jälkeinen jäännösperoksidi on jo yleisesti käytössä olevalla peroksidiannoksella tarpeettoman suuri.

## LÄHTEET

Andritz Group. 2018. Bleaching mechanical pulp. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.andritz.com/products-en/group/pulp-and-paper/pulp-production/mechanical-pulp/bctmp-process/mechanical-pulp-bleaching> [viitattu 05.01.2018]

Jäkärä, J., Persson, M., Mårtens, H. Bleaching of mechanical pulps. Teoksessa Lönnberg, B. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 362-387.

Jääskeläinen, A-S. & Sundqvist, H. 2007. Puun Rakenne ja kemia. Helsinki: Yliopistokustannus University Press Finland Oy.

Prowledge Oy. 2017. VTT (Teknologian tutkimuskeskus). Knowpap Versio 18.0. Paperiteknikan, paperiteollisuuden automaation ja prosessihallinnan opimisympäristö.

Savcor. 2017. Wedge-prosessidiagnostiikkatyökalu. Anjalan hiomon H3-linjan prosessidata.

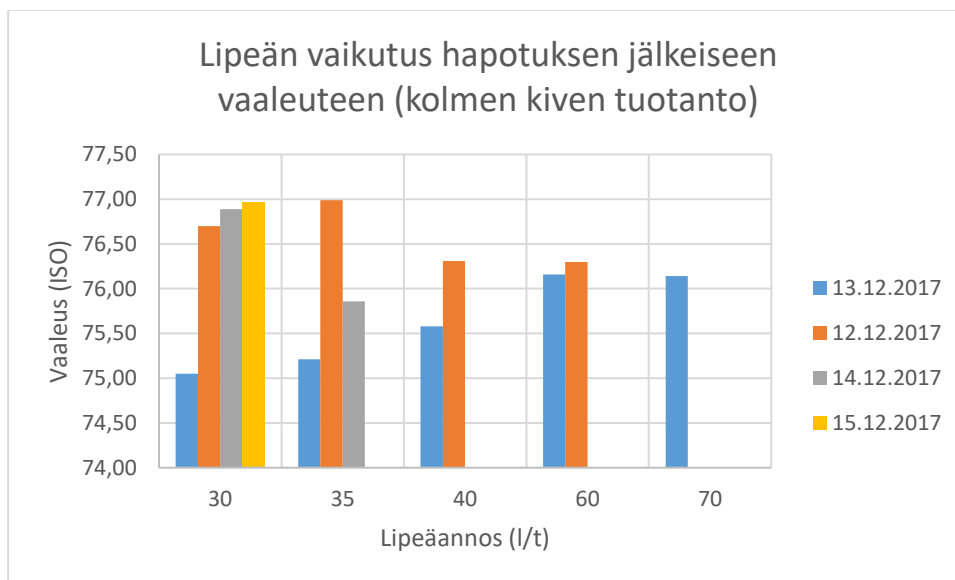
Seppälä, M.J (toim.), Klemetti, U., Kortelainen, V., Lyytikäinen, J., Siitonen, H. & Sironen, R. 2005. Kemiallinen metsäteollisuus I. Paperimassan valmistus. 2-3 painos. Opetushallitus. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy.

Stora Enso Oyj. 2017. Anjalan tehtaan esittelymateriaali. Yrityksen sisäinen intranet. [viitattu 11.12.2017]

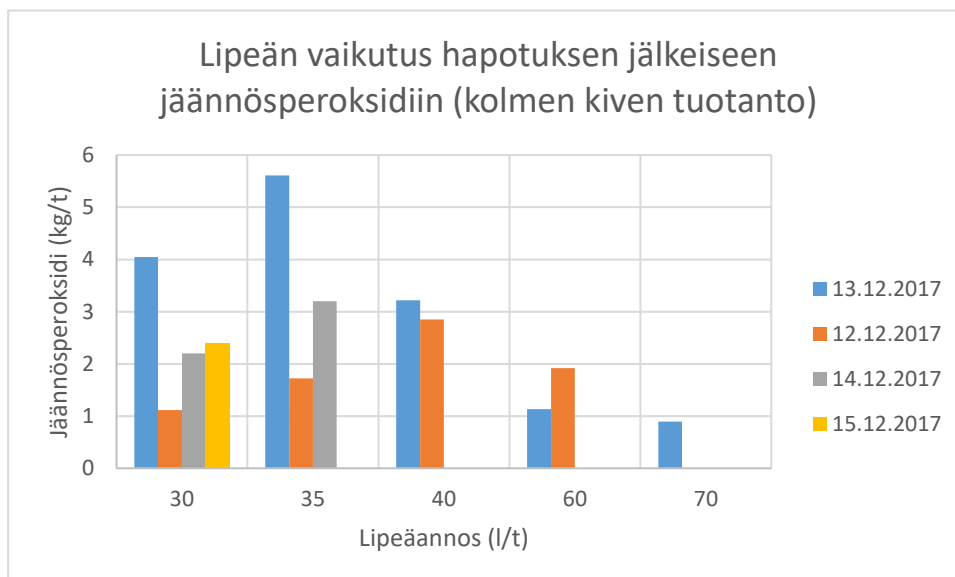
Valmet DNA. 2018. Anjalan hiomon prosessinohjausjärjestelmän käyttöliittymä.

## Koeajojen trendit

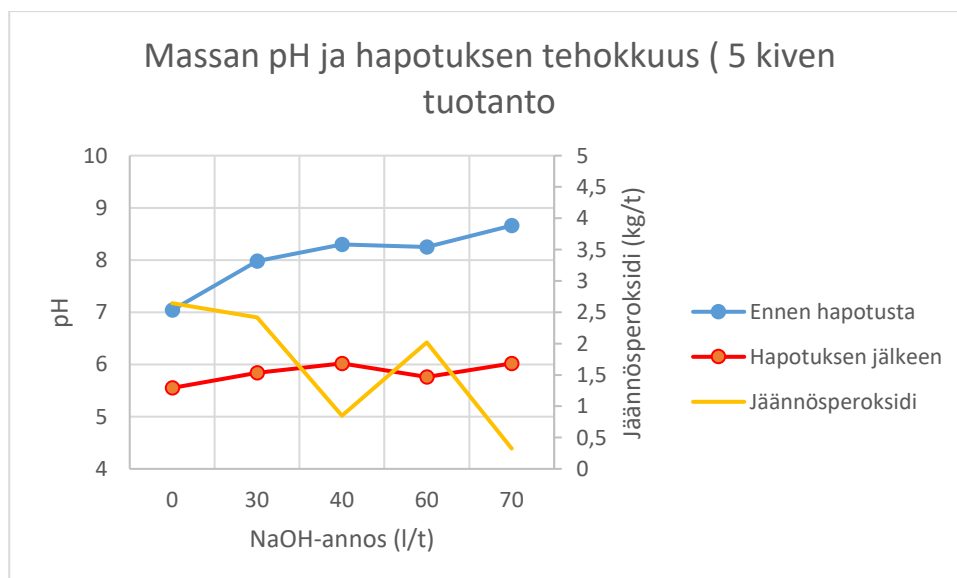
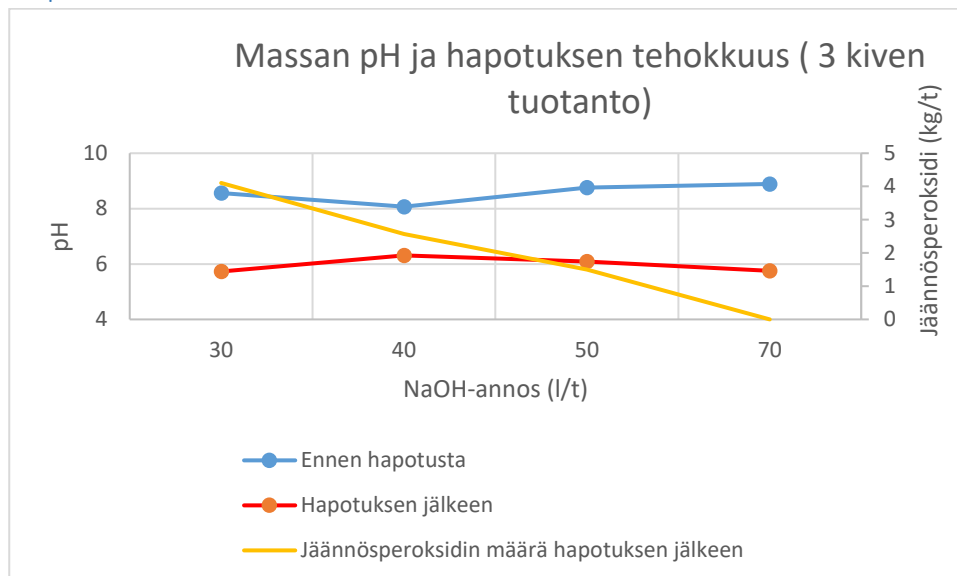
### Vaaleudet



### Jäännöspetroksidi

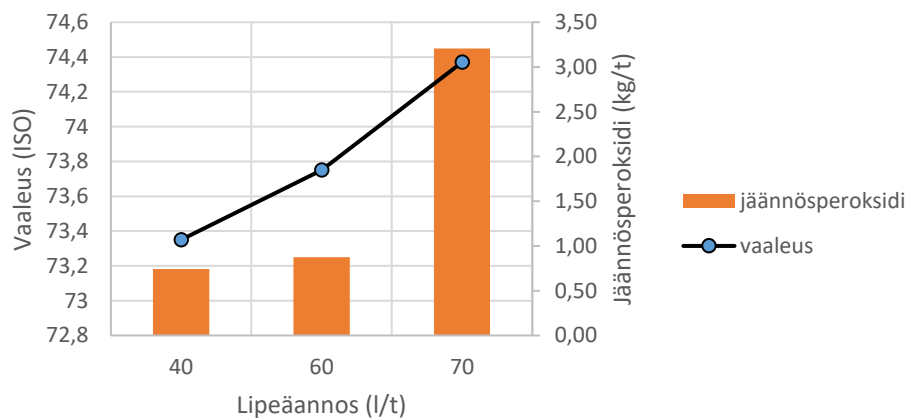


## Hapotuksen tehokkuus

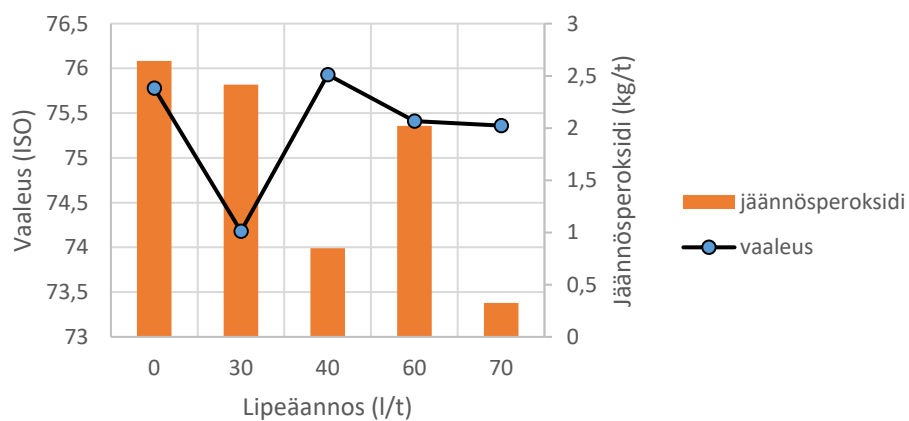


## Jäännöspäroksidin ja vaaleuden korrelaatiot

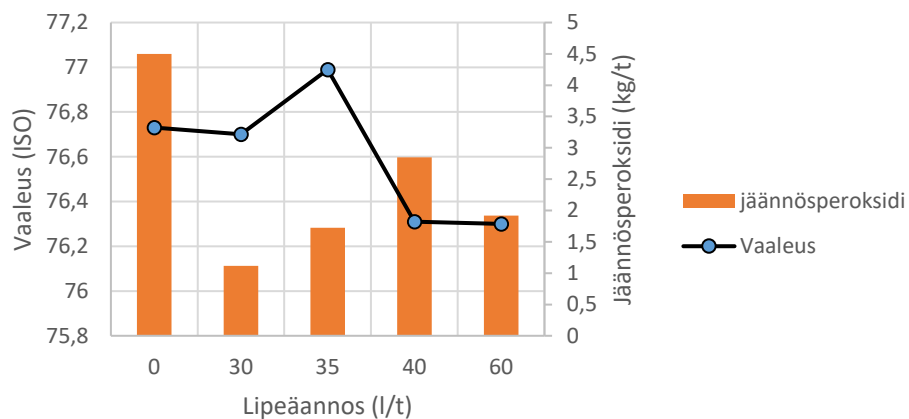
Vaaleuden ja jäännöspäroksidin korrelaatio  
4.12.2017 (5 kiveä)



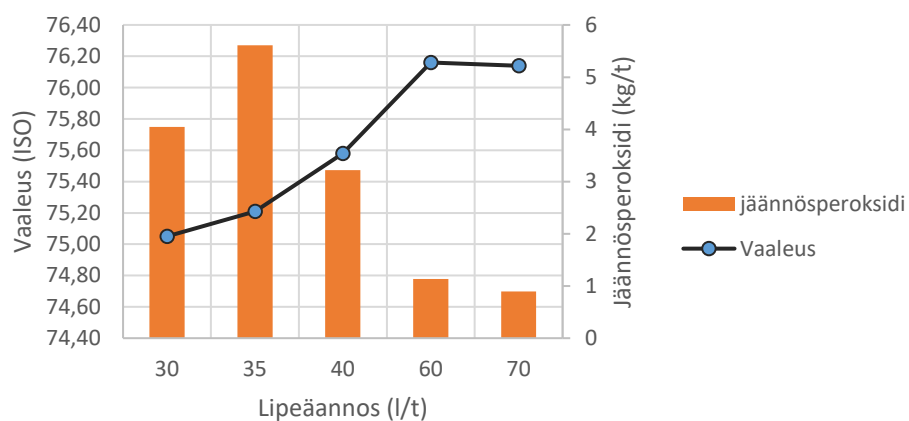
Vaaleuden ja jäännöspäroksidin korrelaatio  
5.12.2017 (5 kiven tuotanto)



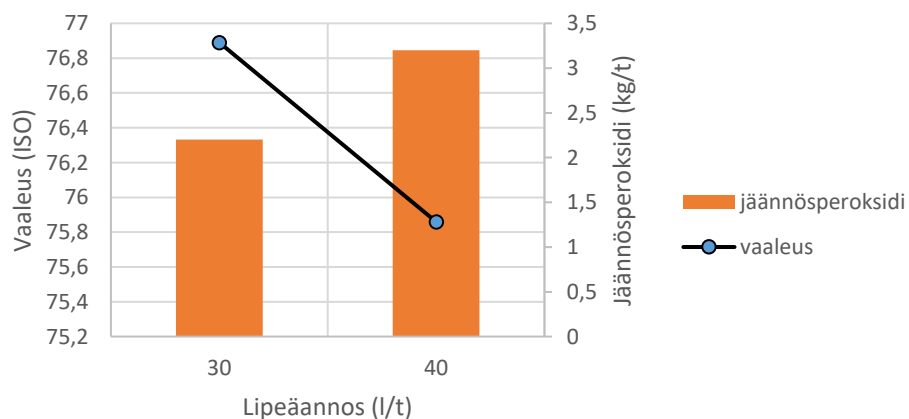
Vaaleuden ja jäännöspetroksidin korrelaatio  
12.12.2017 (3 kiven tuotanto)



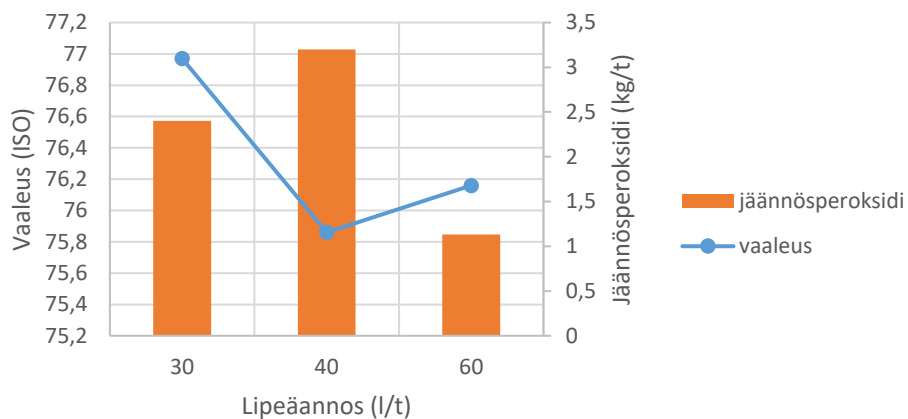
Vaaleuden ja jäännöspetroksidin korrelaatio  
13.12.2017 (3 kiven tuotanto)



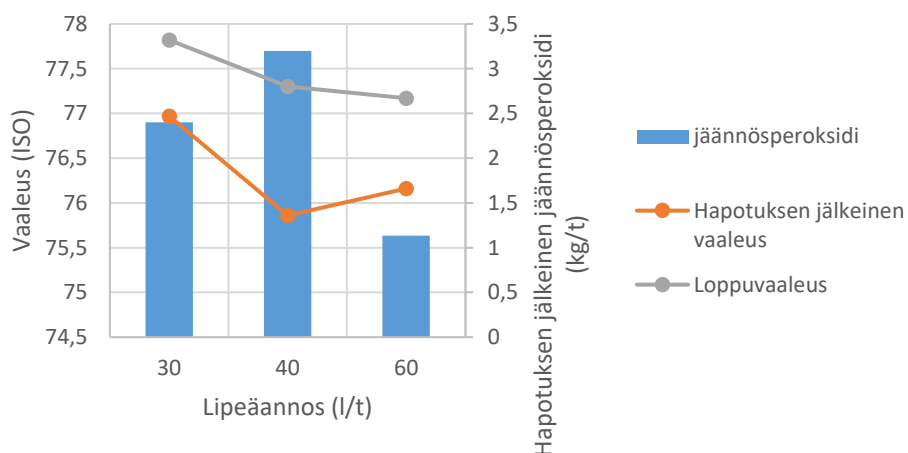
Vaaleuden ja jäännöspetroksidin korrelaatio  
14.12.2017 (3 kiven tuotanto)



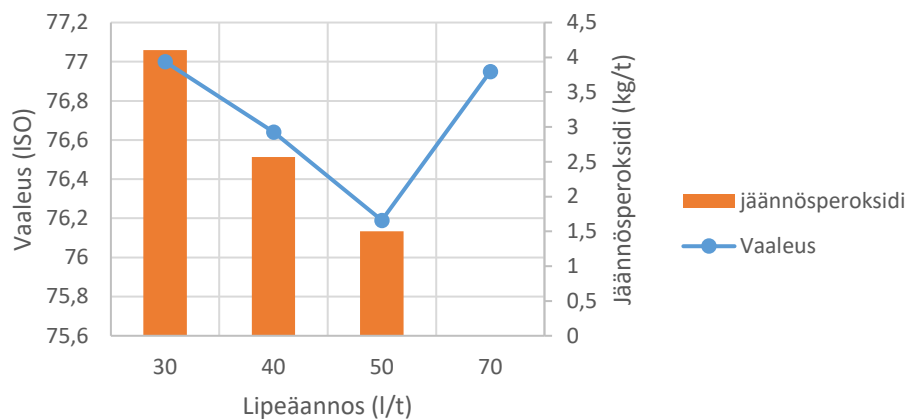
Vaaleuden ja jäännöspetroksidin korrelaatio (Lipeäannoksia pidetty yön yli 13.-15.2017)



Vaaleudet ja jäännöspetroksidi ( annoksia pidetty yön yli 3 kiven tuotannolla)

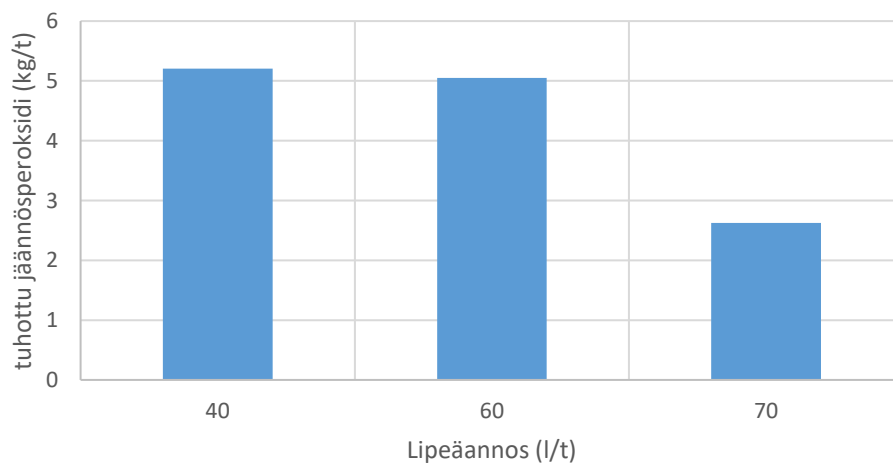


Vaaleuden ja jäännösperoksidin korrelaatio  
(3.1.2018, 4-5 kiven tuotanto)



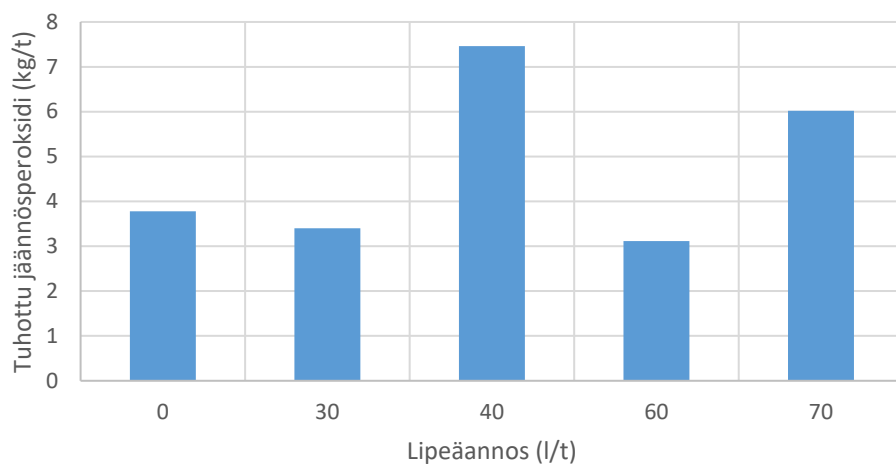
#### Jäännösperoksidin tuhoaminen

Jäännösperoksidin tuhoaminen 4.12.2017

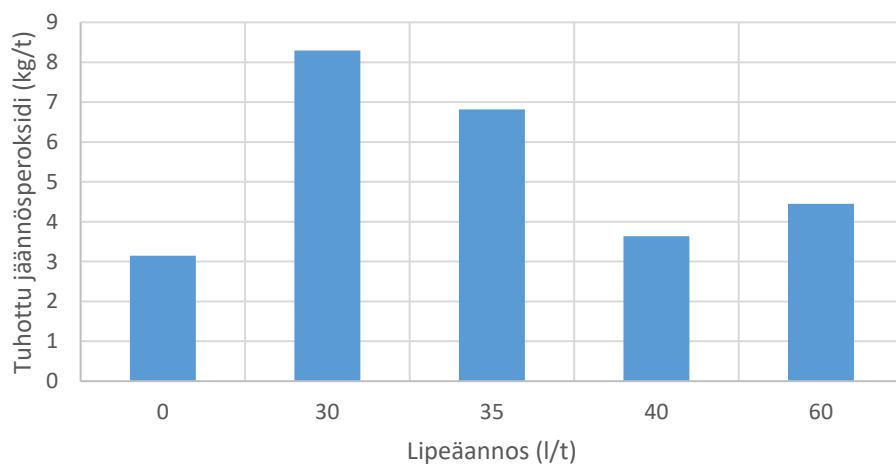




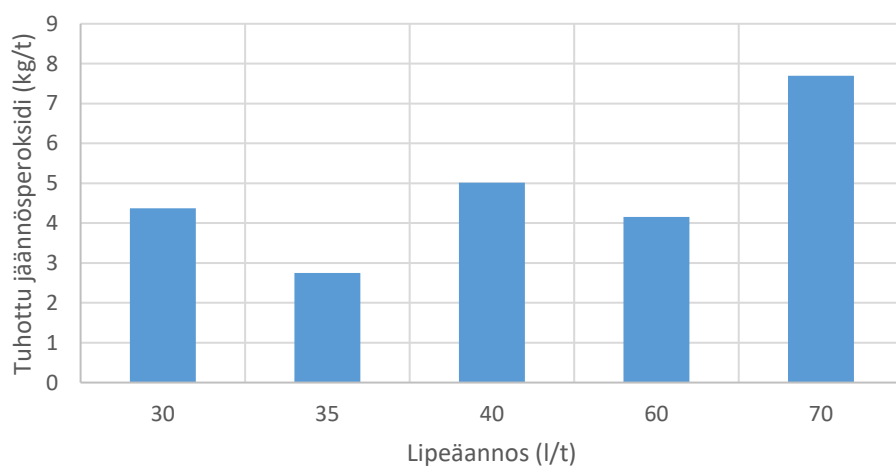
Jäännöspäroxidin tuhoaminen 5.12.2017



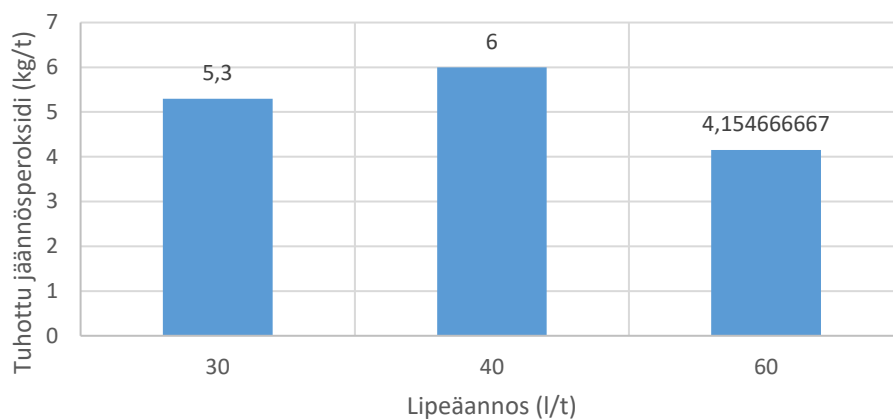
Jäännöspäroxidin tuhoaminen 12.12.2017



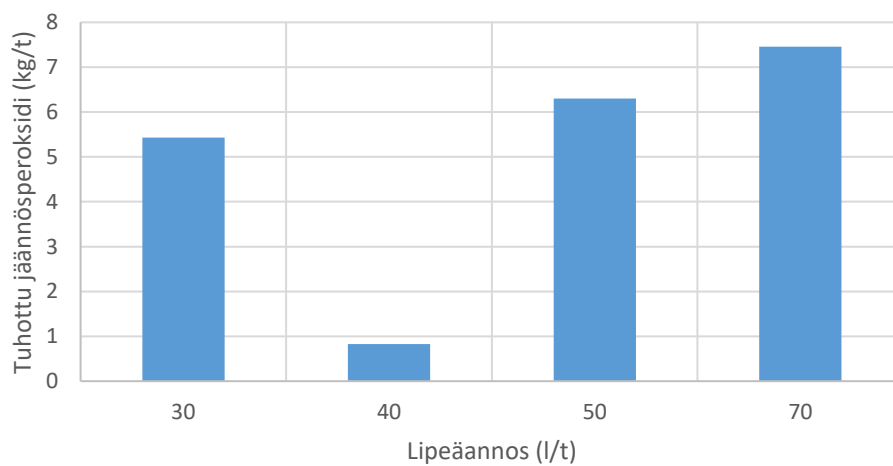
jäännöspäroxidin tuhoaminen 13.12.2017



Jäännöspetroksidin tuhoaminen ( valittuja  
lipeäannoksia pidetty yön yli 13.-15.12.2017)



Jäännöspetroksidin tuhoaminen ( 3.1.2018)



## Koeajojen mittauspöytäkirjat

**Päivämäärä: 4.12.17**

**Valkaisuresepti: peroksidi 1,6%, NaOH 1,4%, Vesilasi 0,8%**

**Tuotanto: 4-5 kiveä**

**Lipeäannos 1.: 60 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus (ISO)	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Ennen painesaostajaa	<u>59,59</u>				
Valk. tornin jälkeen	<u>70,90</u>	<u>8,71</u>	<u>0,2074</u>	<u>3,5</u>	<u>5,9257</u>
SO <sub>2</sub> jälkeen	<u>73,75</u>	<u>5,73</u>	<u>0,0306</u>		<u>0,8743</u>
Dit. jälkeen	<u>74,02</u>	<u>6,35</u>	<u>0</u>		<u>0</u>

**Lipeäannos 2.: 70 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>72,56</u>	<u>8,53</u>	<u>0,2040</u>	<u>3,5</u>	<u>5,8286</u>
SO <sub>2</sub> jälkeen	<u>74,37</u>	<u>8,50</u>	<u>0,1122</u>		<u>3,2057</u>

**Lipeäannos 3.: 40 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>73,28</u>	<u>8,18</u>	<u>0,1904</u>	<u>3,2</u>	<u>5,9500</u>
SO <sub>2</sub> jälkeen	<u>73,35</u>	<u>5,81</u>	<u>0,0238</u>		<u>0,7438</u>

**Lipeäannos 4.: 30 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi
Valk. tornin jälkeen	<u>74,29</u>	<u>8,08</u>	
SO <sub>2</sub> jälkeen	<u>75,78</u>	<u>5,82</u>	

Päivämäärä: 5.12.17

Valkaisuresepti: peroksidi 1,6%, NaOH 1,4%, Vesilasi 0,8%

Tuotanto: 4-5 kiveä

Lipeäannos 1.: 60 l/t

Näytteenoton sijainti	Vaaleus (ISO)	pH	Jäännösperoksidi (g/l)	sakeus	jäännösp. (kg/t)	Jäännösp (%)
Ennen painesaostajaa	<u>60,25</u>	=	=			
Valk. tornin jälkeen	<u>73,03</u>	<u>8,25</u>	<u>0,1938</u>	<u>3,7%</u>	<u>5,1378</u>	<u>32,74</u>
SO2 jälkeen	<u>75,41</u>	<u>5,76</u>	<u>0,0748</u>		<u>2,02</u>	<u>12,64</u>
Dit. jälkeen	<u>76,63</u>	<u>6,35</u>	<u>0</u>			

Lipeäannos 2.: 70 l/t

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännösperoksidi	sakeus	jäännösp. (kg/t)	Jäännösp. (%)
Valk. tornin jälkeen	<u>72,3</u>	<u>8,66</u>	<u>0,2346</u>	<u>3,7%</u>	<u>6,340541</u>	<u>39,63</u>
SO2 jälkeen	<u>75,36</u>	<u>6,02</u>	<u>0,0120</u>		<u>0,324324</u>	<u>2,03</u>

Lipeäannos 3.: 40 l/t

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännösperoksidi	sakeus	jäännösp. (kg/t)	Jäännösp. (%)
Valk. tornin jälkeen	<u>74,04</u>	<u>8,30</u>	<u>0,2992</u>	<u>3,6%</u>	<u>8,311111</u>	<u>51,94</u>
SO2 jälkeen	<u>75,93</u>	<u>6,02</u>	<u>0,0306</u>		<u>0,85</u>	<u>5,31</u>

Lipeäannos 4.: 30 l/t

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännösperoksidi	sakeus	jäännösp. (kg/t)	Jäännösp. (%)
Valk. tornin jälkeen	<u>72,88</u>	<u>7,98</u>	<u>0,2210</u>	<u>3,6%</u>	<u>5,815789</u>	<u>36,35</u>
SO2 jälkeen	<u>74,18</u>	<u>5,84</u>	<u>0,0918</u>		<u>2,415789</u>	<u>15,10</u>

Lipeäannos 5.: 0 l/t

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännösperoksidi	sakeus	jäännösp. (kg/t)	Jäännösp. (%)

Valk. tornin jäl- keen	74,88	7,04	0,2312	3,8%	6,422222	40,14
SO2 jälkeen	75,78	5,55	0,0952		2,644444	16,53

Päivämäärä: 12.12.2017

Valkaisuresepti: peroksidi 1,6%, NaOH 1,4%, Vesilasi 0,8%

Tuotanto: 3 kiveä

**Lipeäannos 1.: 60 l/t**

Näytteenoton si- jainti	Vaaleus (ISO)	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Ennen painesaos- tajaa					
Valk. tornin jäl- keen	71,35	8,71	0,2482	3,9	6,3641
SO2 jälkeen	76,30	5,71	0,0748		1,9179
Dit. jälkeen	74,01???	6,82	0		0

**Lipeäannos 2.: 40 l/t**

Näytteenoton si- jainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jäl- keen	74,09	8,51	0,2040	3,15	6,4865
SO2 jälkeen	76,31	6,23	0,1054		2,8486

**Lipeäannos 3.: 30 l/t**

Näytteenoton si- jainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jäl- keen	73,43	8,42	0,3434	3,65	9,4082
SO2 jälkeen	76,70	5,04	0,0408		1,1178

**Lipeäannos 4.: 35 l/t**

Näytteenoton si- jainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jäl- keen	74,85	7,36	0,3536	4,1	8,5411
SO2 jälkeen	76,99	5,17	0,0714		1,7246

**Lipeäannos 5.: 0 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspäroksidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspäroksidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>75,49</u>	<u>6,97</u>	<u>0,306</u>	<u>4</u>	<u>7,65</u>
SO2 jälkeen	<u>76,73</u>	<u>5,79</u>	<u>0,180</u>		<u>4,5</u>

**Päivämäärä: 13.12.2017**

**Valkaisuresepti: päroksidi 1,6%, NaOH 1,4%, Vesilasi 0,8%**

**Tuotanto: 3 kiveä**

**Lipeäannos 1.: 60 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus (ISO)	pH	Jäännöspäroksidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspäroksidi (kg/t)
Ennen painesaostajaa					
Valk. tornin jälkeen	<u>73,46</u>	<u>6,42</u>	<u>0,1904</u>	<u>3,6</u>	<u>5,288</u>
SO2 jälkeen	<u>76,16</u>	<u>5,42</u>	<u>0,0408</u>		<u>1,133</u>
Dit. jälkeen	<u>77,17</u>	<u>6,65</u>	<u>0</u>		<u>0</u>

**Lipeäannos 2.: 40 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspäroksidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspäroksidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>73,80</u>	<u>8,63</u>	<u>0,1904</u>	<u>3,8</u>	<u>8,23158</u>
SO2 jälkeen	<u>75,58</u>	<u>6,08</u>	<u>0,0408</u>		<u>3,22105</u>

**Lipeäannos 3.: 30 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspäroksidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspäroksidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>73,84</u>	<u>8,43</u>	<u>0,3536</u>	<u>4,2</u>	<u>8,41905</u>
SO2 jälkeen	<u>75,05</u>	<u>6,08</u>	<u>0,1700</u>		<u>4,04762</u>

**Lipeäannos 4.: 35 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>73,69</u>	<u>8,59</u>	<u>0,30940</u>	<u>3,7</u>	<u>8,36</u>
SO2 jälkeen	<u>75,21</u>	<u>6,05</u>	<u>0,20740</u>		<u>5,61</u>

**Lipeäannos 5.: 70 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>73,9</u>	<u>8,23</u>	<u>0,3264</u>	3,8	8,58947368
SO2 jälkeen	<u>76,14</u>	<u>5,89</u>	<u>0,0340</u>		0,89473684

**Päivämäärä: 14.12.2017**

**Valkaisuresepti: petroksiidi 1,6%, NaOH 1,4%, Vesilasi 0,8%**

**Tuotanto: 3 kiveä**

**Lipeäannos 1.: 40 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus (ISO)	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)	jäännösp. (%)
Ennen painesastajaa						
Valk. tornin jälkeen	<u>74,42</u>	<u>8,18</u>	<u>0,3128</u>	<u>3,4</u>	<u>9,2</u>	
SO2 jälkeen	<u>75,86</u>	<u>6,06</u>	<u>0,1088</u>		<u>3,2</u>	
Dit. jälkeen	<u>77,30</u>	<u>6,64</u>	<u>0</u>		<u>0</u>	

**Lipeäannos 2.: 30 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)	jäännösp. (%)
Valk. tornin jälkeen	<u>74,3</u>	<u>8,45</u>	<u>0,26180</u>	<u>3,4</u>	<u>7,7</u>	
SO2 jälkeen	<u>76,89</u>	<u>5,71</u>	<u>0,07480</u>		<u>2,2</u>	

Päivämäärä: 15.12.2017

Valkaisuresepti: peroksidi 1,6%, NaOH 1,4%, Vesilasi 0,8%

Tuotanto: 3 kiveä

Lipeäannos 1.: 30 l/t

Kivituotanto:

Valkaisun tuotanto:

Näytteenoton sijainti	Vaaleus (ISO)	pH	Jäännöspieroksidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspieroksidi (kg/t)	Jäännösp. (%)
Ennen painesaostajaa	<u>62,40</u>					
Valk. tornin jälkeen	<u>74,68</u>	<u>8,45</u>	<u>0,2618</u>	<u>3,4</u>	<u>7,7</u>	<u>48,125</u>
SO <sub>2</sub> jälkeen	<u>76,97</u>	<u>5,85</u>	<u>0,08160</u>		<u>2,4</u>	<u>15</u>
Dit. jälkeen	<u>77,82</u>	<u>6,61</u>	<u>0</u>		<u>0</u>	<u>0</u>

Päivämäärä: 3.1.2018

Valkaisuresepti: peroksidi 1,6%, NaOH 1,4%, Vesilasi 0,8%

Tuotanto: 4-5 kiveä

Lipeäannos 1.: 30 l/t

Näytteenoton sijainti	Vaaleus (ISO)	pH	Jäännöspieroksidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspieroksidi (kg/t)
Ennen painesaostajaa	<u>62,39</u>				
Valk. tornin jälkeen	<u>75,18</u>	<u>8,56</u>	<u>0,3434</u>	<u>3,6</u>	<u>9,5389</u>



SO2 jälkeen	<u>77</u>	<u>5,73</u>	<u>0,1478</u>		<u>4,1056</u>
Dit. jälkeen	<u>78,26</u>	<u>6,75</u>	<u>0</u>		<u>0</u>

**Lipeäannos 2.: 40 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>76,61</u>	<u>8,07</u>	<u>0,1394</u>	<u>4,1</u>	<u>3,4</u>
SO2 jälkeen	<u>76,64</u>	<u>6,31</u>	<u>0,1054</u>		<u>2,570</u>

**Lipeäannos 3.: 50 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>73,22</u>	<u>8,76</u>	<u>0,2652</u>	<u>3,4</u>	<u>7,8</u>
SO2 jälkeen	<u>76,19</u>	<u>6,09</u>	<u>0,0510</u>		<u>1,5</u>

**Lipeäannos 4.: 70 l/t**

Näytteenoton sijainti	Vaaleus	pH	Jäännöspetroksiidi (g/l)	Sakeus (%)	Jäännöspetroksiidi (kg/t)
Valk. tornin jälkeen	<u>73,29</u>	<u>8,89</u>	<u>0,2312</u>	<u>3,1</u>	<u>7,5</u>
SO2 jälkeen	<u>76,95</u>	<u>5,75</u>	<u>0</u>		<u>0</u>