

PAE-geeli – määrittäminen ja muodostuminen prosessissa

Anniina Ojanperä

OPINNÄYTETYÖ
Huhtikuu 2020

Biotuote- ja prosessitekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikka

OJANPERÄ, ANNIINA:
PAE-geeli – määrittäminen ja muodostuminen prosessissa

Opinnäytetyö 54 sivua
Huhtikuu 2020

PAE-märkälujarahartsin valmistuksessa syntyy PAE-geeliä. Muodostuva geeli voi aiheuttaa tuotteen loppukäyttäjällä laatuongelmia, kuten reikiä tai viiruja, ja siten geelin määrän hallinta on olennainen osa PAE-valmistusprosessia. Opinnäytetyön tarkoituksena oli optimoida geelin eristys- ja määrittäminen sekä tutkia menetelmän avulla geelimääriä Kemira Chemicals Oy:n Äetsän toimipisteen PAE-tuotteen valmistusprosessissa. Valmistusprosessiin tehtiin muutoksia ja seurattiin niiden vaikutusta geelimääriin. Tulosten perusteella annettiin kehitysehdotuksia, joiden perusteella geelimääriä saadaan alennettua.

PAE-geelin muodostuminen johtuu hartsin ristosilloittumisesta. Geelin muodostumista edistää tuotteen korkea lämpötila ja erityisesti tuotteen ja lämmönsiirtopinnan välinen lämpötilaero. Korkea lämpötilaero yhdistettynä hitaaseen ja laminaariseen virtaukseen lämmönsiirtopinnalla edistää geelin muodostumista.

Geelin eristämiseksi ja määrittämiseksi Espoon tutkimuskeskuksessa testattiin DPAM-tuotteiden (dry polyacrylamide) liukenemattomien partikkeleiden määrittämisessä käytettyä seulontamenetelmää. Tässä työssä menetelmää sovellettiin ja optimoitiin PAE-geelien tutkimiseen. Erilaisia geelinäytteiden kuivaustapoja tutkittiin ja niistä valittiin sopivin. Lisäksi menetelmäkehityksessä valittiin määrittämiseen soveltuvin seulakoko.

Valmistusprosessin eri vaiheista otettiin näytteitä, joista analysoitiin geelimäärät prosessin eri vaiheissa. Suurin osa geelistä muodostuu tuotereaktorissa lämmityksen alettua, kun polymeeriketjuihin muodostuu varauksia, jotka aiheuttavat edelleen ristosilloittumisreaktioita.

Työssä tutkittiin prosessimuutosten vaikutusta geelimääriin. Muutoksilla pyrittiin alentamaan lämpötilaeroja ja lisäämään turbulenssia lämmönvaihtimella. Lämpötilaeron riittävä alentaminen ei onnistunut teknisistä syistä, ja se vaatisi muutoksia nykyisiin prosessilaitteisiin. Turbulenssia saatiin lisättyä nostamalla pumpun tehoja. Lämpötilaeroa lämmönsiirtopinnalla lämmityksen alussa saatiin alennettua kierrättämällä reaktioseosta ennen lämmitystä. Parhaimmillaan geelimäärät alenivat 80 %.

Luottamuksellinen aineisto on poistettu tästä opinnäytetyön julkisesta versiosta.

Asiasanat: geeli, geelimenetelmä, PAE-hartsit, suodatus

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Bioproduct and Process Engineering

OJANPERÄ, ANNIINA:
Determination and Formation of PAE Gel in The Process

Bachelor's thesis 54 pages
April 2020

PAE gel is formed in the manufacture of PAE wet strength resin. The forming gel might cause quality problems, such as holes or streaks, to the end user of the product. Thus, controlling the amount of gel is essential for the PAE manufacturing process. The aim of this thesis was to optimize the gel isolation and determination method. Another objective was to study the amount of gel in the PAE resin manufacturing process at Äetsä plant of Kemira Chemicals Ltd. Modifications are made to the manufacturing process and their effect on gel amounts is monitored. Based on the results improvement proposals were made.

PAE gel forms due to crosslinking of the resin. Gel formation is affected by the high temperature of the product and large temperature difference between the product and a heat transfer surface. A high temperature difference combined with the slow and laminar flow on a heat transfer surface promotes gel formation.

The Espoo Research Center has used a filtering method for the determination of insoluble particles in DPAM products (dry Polyacrylamide). This method was tested in order to isolate and determine PAE gel. The method was optimized in this thesis. Various drying methods of the gel samples were studied, and the most suitable method was selected. In addition, the most suitable screen size was selected in the method development.

Samples were gathered from different stages of the manufacturing process. The amount of gel was determined at various stages of the process. Most of the gel is formed in the reactor once charges are formed on the polymer chains and crosslinking occurs due to heating.

The effect of process modifications on the amount of gel was studied. The aim of the modification was to reduce temperature differences and increase turbulence through the heat exchanger. The temperature difference could not be reduced for technical reasons, and it requires modifications to the existing process equipment. Turbulence was increased by increasing pump power. The temperature difference at the heat transfer surface at the beginning of heating was reduced by circulating the reaction mixture before heating. At best, the amount of gel fell by 80%.

Confidential material is excluded from the public version of the thesis.

Key words: gel, gel method, PAE resin, filtering

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	KEMIRA CHEMICALS OY	9
	2.1 Yleistietoa Kemirasta	9
	2.2 Äetsän toimipaikka	10
3	MÄRKÄLUJAHARTSI	11
	3.1 Polymeerit	11
	3.2 Käyttö paperinvalmistuksessa.....	12
	3.3 PAE-märkälujahartsi	14
4	TEHTAAN PROSESSIKUVAUS	16
	4.1 Märkälujatehdas.....	16
	4.2 PAE-märkälujahartsin valmistusprosessi	16
	4.3 Prosessilaitteet.....	17
	4.3.1 Lohkoroottoripumppu.....	18
	4.3.2 Levylämmönvaihdin.....	18
	4.3.3 Pussisuodatin	19
	4.3.4 Automaattisuodatin.....	19
	4.3.5 Valmet DNA -automaatiojärjestelmä.....	20
5	GEELIT	22
	5.1 Yleistä geeleistä	22
	5.2 PAE-geelin muodostuminen.....	23
	5.3 Geelin eristys- ja määritysmenetelmät	23
6	MÄÄRITYSMENETELMÄT	25
	6.1 Koesuunnitelma	25
	6.1.1 Määritysmenetelmän kehitys	25
	6.1.2 Nollakokeet.....	27
	6.1.3 Geelimäärän määrittäminen prosessista	28
	6.2 Geelimääritykset	30
7	MENETELMÄKEHITYKSEN TULOKSET	32
	7.1 Nollakokeet	32
	7.2 Seulakoon vaikutus geelimäärään	34
	7.3 Menetelmäkehityksen johtopäätökset	36
8	PROSESSIMUUTOSTEN VAIKUTUS GEELIMÄÄRÄÄN	38
	8.1 Referenssimittaukset.....	38
	8.2 Prosessimuutokset valmistuksessa.....	38
	8.2.1 Pumpun tehon nosto	39

8.2.2 Kierrätyksen vaikutus ennen lämmitystä	41
8.2.3 Laimennusveden lämpötilan nosto	42
8.2.4 Kierrätyksen ja pumpun tehon noston vaikutus	44
8.2.5 Yhteenveto prosessimuutosten vaikutuksista	46
9 KEHITYSEHDOTUKSET	49
10 POHDINTA	51
LÄHTEET	53

LYHENTEET JA TERMIT

ECH	epikloorihydrini
GPAM	glyoksyloitu polyakryyliamidi
MF	melamiini-formaldehydi
PAE	polyamidoamiini-epikloorihydrini
PAIM	polyaminoamidi
UF	urea-formaldehydi

1 JOHDANTO

Paperien märkälujuus tarkoittaa mekaanista lujuutta, joka säilyy niissä nesteseen liottamisen jälkeen. Paperien märkälujuutta voidaan parantaa märkälujahartseilla. Märkälujahartsit ovat vesiliukoisia reaktiivisia polymeerejä, jotka reagoivat joko kuitujen tai itsensä kanssa muodostaen kovalenttisia sidoksia. Yksi yleisimmin käytetyistä märkälujahartseista on polyamidoamiini-epikloorihydriini-märkälujahartsi (PAE-hartsi).

PAE-geeliä syntyy PAE-märkälujahartsin valmistuksessa. Geelin muodostumista halutaan välttää, sillä geeli voi aiheuttaa laatuongelmia asiakkaiden prosesseissa ja tuotteissa. Erityisesti koriste-paperin valmistuksessa halutaan käyttää korkealaatuista märkälujahartsia, jonka geelipitoisuus on hyvin alhainen. Tässä työssä tutkitaan geelin muodostumista Kemira Chemicals Oy:n märkälujahartsin valmistusprosessissa. Työn perusteella yritys voi tehdä prosessiin muutoksia, joiden avulla PAE-tuotteen geelipitoisuutta voidaan alentaa.

Tämän työn tavoitteet jakautuvat kahteen osaan. Ensin optimoidaan menetelmä, jolla saadaan eristettyä geeli ja määritettyä sen määrä. Geelin esitys- ja määrittämismenetelmän pohjana käytetään Kemiran Espoon tutkimuskeskuksessa testattua DPAM-tuotteiden (dry polyacrylamide) liukenemattomien partikkeleiden määrittämisessä käytettyä seulontamenetelmää. Menetelmäkehityksen jälkeen määrittämismenetelmää sovelletaan PAE-hartsin valmistuksen eri vaiheissa. Tutkitaan geelin muodostumista prosessin eri vaiheissa ja selvitetään prosessiolosuhteiden vaikutus geelin määrään.

PAE-geelin eristämiseen ja määrittämiseen ei löydy kirjallisuudesta tietoa. Menetelmäkehityksessä halutaan kehittää yksinkertainen ja helppo menetelmä, jolla saadaan määritettyä geelimäärät luotettavasti. Tässä työssä keskitytään makrogeelin määrittämiseen geelille sellaisenaan. Makrogeelillä tarkoitetaan geelipartikkeleita, joiden halkaisija on yli 100 µm. Määritykset rajataan makrogeeliin, koska se tukkii mikrogeeliä herkemmin eri kokoiset suodattimet prosesseissa.

Geelit seulotaan ja pestään vedellä. Pesuvesi tulee kuivata näytteistä. Menetelmän kehityksessä tutkitaan eri kuivaustapoja, joilla saadaan poistettua pesuvesi geelinäytteestä ja valitaan määrittämiin sopivin tapa. Lisäksi tutkitaan seulakoon vaikutusta eristettävän geelin määrään. Voidaan valita määrittämiä varten soveltuvin seulakoko.

Menetelmäkehityksessä optimoitua geelimenetelmää hyödynnetään geelimäärien kartoittamiseen prosessin eri vaiheissa. Geelimenetelmän avulla voidaan varmentaa, missä prosessin vaiheessa geeliä muodostuu voimakkaimmin.

PAE-geelin muodostuminen johtuu polymeeriketjujen liiallisesta ristisilloittumisesta. Geelin muodostumista edistävät suuret lämpötilaerot prosessissa sekä riittämätön virtaus suhteessa lämmönsiirtopinnan korkeaan lämpötilaan. Prosessimuutoksilla pyritään laskemaan lämpötilaeroa ja lisäämään turbulenssia. Prosessimuutoksia toteutetaan yksi kerrallaan ja seurataan muutosten vaikutusta geelimääriin.

Geelimenetelmän optimoinnissa saadaan nopea ja yksinkertainen tapa eristää ja määrittää PAE-geelipitoisuus. Menetelmän avulla toteutetut mittausserjat osoittavat, millä prosessimuutoksilla geelipitoisuuksia saadaan alennettua. Työn perusteella annetaan kehitysehdotuksia, joiden avulla geelipitoisuuksia voidaan alentaa tämän opinnäytetyön jälkeen.

2 KEMIRA CHEMICALS OY

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimii Kemira Chemicals Oy, joka on osa Kemira-konsernia. Työ toteutetaan Äetsän toimipaikalla. Työn suunnitteluun ja ohjaukseen osallistuu myös Espoon tutkimuskeskus.

2.1 Yleistietoa Kemirasta

Kemira on globaali kemian alan konserni, jonka asiakkaita ovat paljon vettä käyttävät teollisuudenalat. Kemira kehittää ja myy kemian tuotteita sellu- ja paperiteollisuuteen, kunnalliseen ja teolliseen vedenkäsittelyyn sekä öljy- ja kaasuteollisuuteen. Kemiran liikevaihto 2018 oli 2,6 mrd. €. Kemiralla on yli 4900 työntekijää 40 eri maassa. Myyntiä Kemiralla on yli 100 maassa. (Kemira konserni 2019)

Kemiran liiketoiminta koostuu kahdesta segmentistä, jotka ovat Pulp & Paper ja Industry & Water. Pulp & Paper tarjoaa sellu- ja paperiteollisuuteen kemiallisia ratkaisuja, sovellusosaamista ja älykästä prosessinhallintaa aina massanvalmistuksesta paperintuotantoon ja vesienkäsittelyyn. Segmentin osuus liikevaihdosta on 60 %. Industry & Water -segmentin asiakkaita ovat kunnat ja paljon vettä käyttävät teollisuudenalat. Segmentin tuotteet ja palvelut kattavat raakaveden, jäteveden ja lietteen käsittelyratkaisut; öljy-, kaasu- ja kaivosteollisuuden kemikaalit ja älykkään prosessinhallinnan. (Kemira konserni 2019)

Kemiran tutkimus ja kehitys keskittyy kolmeen tutkimuskeskukseen. Ne sijaitsevat Espoossa, Atlantassa Yhdysvalloissa ja Shanghaissa Kiinassa. Tutkimus- ja kehitystoiminnalla halutaan varmistaa, että Kemiran tuotevalikoima kehittyy asiakkaiden tarpeiden mukaan. (Kemira konserni 2019)

Kemiran historia alkaa vuodesta 1920, jolloin perustettiin Valtion Rikkihappo- ja Superfosfaattitehtaat. Yhtiö tuotti kemikaaleja teollisuuteen, kaivostoimintaan ja

lannoitetuotantoon. Yhtiö laajeni ja sen erikoisosaaminen levisi maaleihin, pigmentteihin, teolliseen valmistukseen, tekstiilikuituihin ja muihin materiaaleihin. (Kemira konserni 2019)

Vuonna 1972 yhtiö muutti nimensä Kemiraksi. Kemiran globalisoituminen alkoi vuonna 1982, kun Kemira laajensi toimintaansa Isoon-Britanniaan. 1994 Kemirasta tuli pörssiyhtiö. (Kemira konserni 2019)

2.2 Äetsän toimipaikka

Äetsän toimipaikka on osa Kemira Chemicals Oy:tä ja toimii Kemiran Pulp & Paper -segmentin alla. Äetsän toimipaikka koostuu kahdesta tehdaskokonaisuudesta klooraattitehtaasta ja hieno- ja vesikemikaalitehtaasta. Lisäksi Äetsässä on oma laboratorio. (Tervetuloa Äetsään -yleisesitys)

Äetsän toimipaikka toimittaa kemikaaleja useille mantereille. Asiakkaita Euroopan lisäksi löytyy Venäjältä, Brasiliasta, Japanista, Yhdysvalloista ja Saudi-Arabiasta Toimipaikan tuoteperheeseen kuuluvat natriumklooraatti, natriumboorihydridi, trimetyylliboraatti, PAX-vedenkäsittelykemikaalit, vety, Fennopol, märkälujahartsit, Fennosurf ja Fennobrite. (Tervetuloa Äetsään -yleisesitys)

Äetsän tuotanto ja tuotantopalvelut työllistävät noin 112 henkilöä. Äetsässä toimii myös 10 henkilöä emoyhtiön Kemira Oyj:n alla. Heidän toimialueitaan ovat mm. IT, HR ja myynti. (Tervetuloa Äetsään -yleisesitys)

Äetsän tehdasalueella toimii myös Adven Oy:n voimalaitos, joka käyttää polttoaineenaan klooraattitehtaalla syntyvää sivutuotevetyä. Adven vastaa höyryn, puhtaan veden ja paineilman tuottamisesta Äetsän toimipaikalle. Lisäksi Adven tuottaa kaukolämpöä Pehulan taajamaan. (Tervetuloa Äetsään -yleisesitys)

3 MÄRKÄLUJAHARTSI

Märkäljuudella tarkoitetaan mekaanista lujuutta, joka säilyy paperissa nesteseen liottamisen jälkeen. Paperien märkäljuutta parannetaan märkälujahartseilla. Hartseja käytetään pehmopapeissa, pakkauspapereissa ja erikoispapereissa, kuten esimerkiksi seteleissä, etiketeissä ja tapeteissa. (Bajpai 2015, 191.)

Märkälujahartsit ovat polymeerejä, jotka ovat tyypillisesti reaktiivisia, synteettisiä ja vesiliukoisia. Merkittävimpiä pysyvän märkäljuuden tuottavia märkälujaliimoja ovat urea-formaldehydi, melamiini-formaldehydi ja polyamidoamiini-epikloorihydriini. (Knowpap) Äetsän toimipaikalla valmistetaan polyamidoamiini-epikloorihydriini-märkälujahartseja, joista käytetään Fennostrength-kauppanimeä.

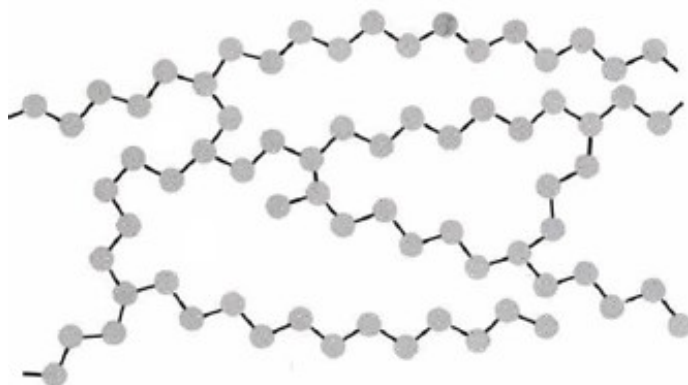
3.1 Polymeerit

Polymeerit ovat molekyyliä, jotka koostuvat useista samanlaisista toistuvista yksiköistä, monomeereistä. Monomeerit voivat olla samanlaisia tai niitä voi olla kaksi tai useampi erilaista. Polymeerejä esiintyy luonnossa, mutta niitä voidaan valmistaa myös synteettisesti. (Fried 1995, 1–2.)

Polymerisaatiossa monomeerien välille syntyy stabiileja kovalenttisia sidoksia. Monomeereistä muodostuu lineaarinen tai haaroittunut molekyyli riippuen polymerointimenetelmästä ja monomeereistä. Polymerisaatio voi tapahtua joko askel- tai ketjupolymeroinnilla. Askelpolymerointi tapahtuu yleensä kondensaatio- tai substituutioreaktiolla ja ketjupolymerointi additioreaktiolla. Tyypillisesti kondensaatioreaktiossa muodostuu sivutuotteena esimerkiksi suolaa tai vettä. (Fried 1995, 4–7.)

Ristisilloittuneessa polymeerissä polymeerimolekyylit ovat sitoutuneet toisiinsa pisteistä, jotka eivät ole ketjujen lopussa, kuten kuviossa 1 esitetään. Ristisilloittumista voi tapahtua polymerisoinnin aikana tai se voidaan saada aikaan erilai-

silla kemiallisilla reaktioilla. (Odian 2004, 19.) Krosslinkkaus- eli ristosilloittumisreaktiossa muodostuu kovalenttisia sidoksia erillisten polymeerimolekyylien välille. Krosslinkkaus vaikuttaa materiaalin ominaisuuksiin, esimerkiksi molekyylipainon kasvaessa krosslinkattujen molekyylien liukoisuus alenee. (Koltzenburg, Maskos, & Nuyken 2017, 413.)



KUVIO 1 Ristosilloittunut polymeeri. (Cross-linking 2019)

3.2 Käyttö paperinvalmistuksessa

Paperin voidaan sanoa olevan märkälujaa, jos se säilyttää vähintään 10 % sen alkuperäisestä kuivaluudesta sen jälkeen, kun se on täysin kyllästetty vedellä. Märkälujuutta tarvitaan pehmopapereissa, pakkauspapereissa ja -kartongeissa, kuten nestepakkauskartongeissa ja paperipusseissa. Myös joidenkin erikoispaperien valmistuksessa käytetään märkälujaliimausta. Tällaisia ovat esimerkiksi teepussi-, etiketti-, seteli- ja tapettipaperit. Käytännössä kaikki paperilaadut, joiden pitää säilyttää lujuuttaan kastuessaan ovat märkälujaliimattuja. (Au & Thorn 2009, 147.)

Märkälujuus on pysyvää, jos lujuus ei riipu liuotusajasta. Mikäli lujuus laskee sen jälkeen, kun paperi on täysin liotettu, on sillä väliaikainen märkälujuus. Väliaikainen märkälujuus on hyödyllinen ominaisuus tietyille papereille. Esimerkiksi vessapaperin halutaan olevan käytössä lujaa, mutta silti helposti hajoavaa käytön jälkeen. (Au & Thorn 2009, 147–148.)

Märkälujahartsit ovat vesiliukoinen reaktiivinen polymeeri, joka reagoi joko itsensä tai kuidun kanssa muodostaen kovalenttisia sidoksia. Syntyy verkosto, joka sitoo kuidut toisiinsa. Märkälujahartsilla tulee siis olla riittävästi reaktiivisia funktionaalisia ryhmiä ja kyky tuottaa kovalenttisia sidoksia reagoiessaan. Retentiota varten märkälujahartsin molekyylipainon tulee olla riittävä ja siinä tulee olla riittävästi kationisia varauksia. (Au & Thorn 2009, 151–153; Hagiopol & Johnston 2011, 137.)

Ensimmäiset märkälujuuksi parantavat vesiliukoiset synteettiset polymeerit tulivat markkinoille 1930- ja 1940-lukujen vaihteessa. Ensimmäiset märkälujahartsit olivat urea-formaldehydipohjaisia (UF-hartsit). Kemiallisesti näiden hartsien käyttö vaatii happamia olosuhteita paperin valmistuksessa. Seuraavaksi kehitettiin melamiini-formaldehydihartsit (MF-hartsit), jotka ovat urea-formaldehydihartseja monipuolisempia. Niitä voidaan käyttää laajemmalla pH-alueella, mutta kuitenkin yhä happamissa olosuhteissa. (Au & Thorn 2009, 148–149.)

Polyamidoamiini-epikloorihydriinipolymeerit (PAE-hartsit) kehitettiin 1950-luvun lopulla, kun paperinvalmistuksessa siirryttiin happamista neutraaleihin tai alkaliin olosuhteisiin. Näillä hartseilla yleensä saadaan korkeampi märkälujuus kuin edeltävillä UF- ja MF-hartseilla. PAE-hartseista tuli kaupallinen menestys myös sen vuoksi, että ne aiheuttavat paperikoneella vähemmän korroosiota ja liimanesto on helpompaa. (Thorn & Au 2009, 149.)

1960-luvulla märkälujahartsien kehityksessä seuraavana tulivat glykoxyloitu polyakryyliamidihartsit (GPAM-hartsit). Ne toimivat lähellä neutraaleja paperinvalmistusolosuhteita. GPAM-hartsit eivät kuitenkaan olleet yhtä hyviä pysyvän märkälajuuden tuottamiseen kuin PAE-hartsit. Niiden avulla on saatu enemmän kuivaluujuuksi kuin märkälujuuksi paperiin. GPAM-hartseja käytetään nykyisin kuivaluujuteen ja väliaikaisen märkälajuuden tuottamiseen, esim. pyyhepaperissa. (Au & Thorn 2009, 149; Bajpai 2015, 194.)

Nykyään paperin märkälujuus tehdään lähes aina neutraaleissa tai alkalisissa olosuhteissa. Happamia olosuhteita vaaditaan yhä joissain tapauksissa, kuten säkkipaperin valmistuksessa, jotta saadaan halutut liimaus- ja kitkaominaisuudet.

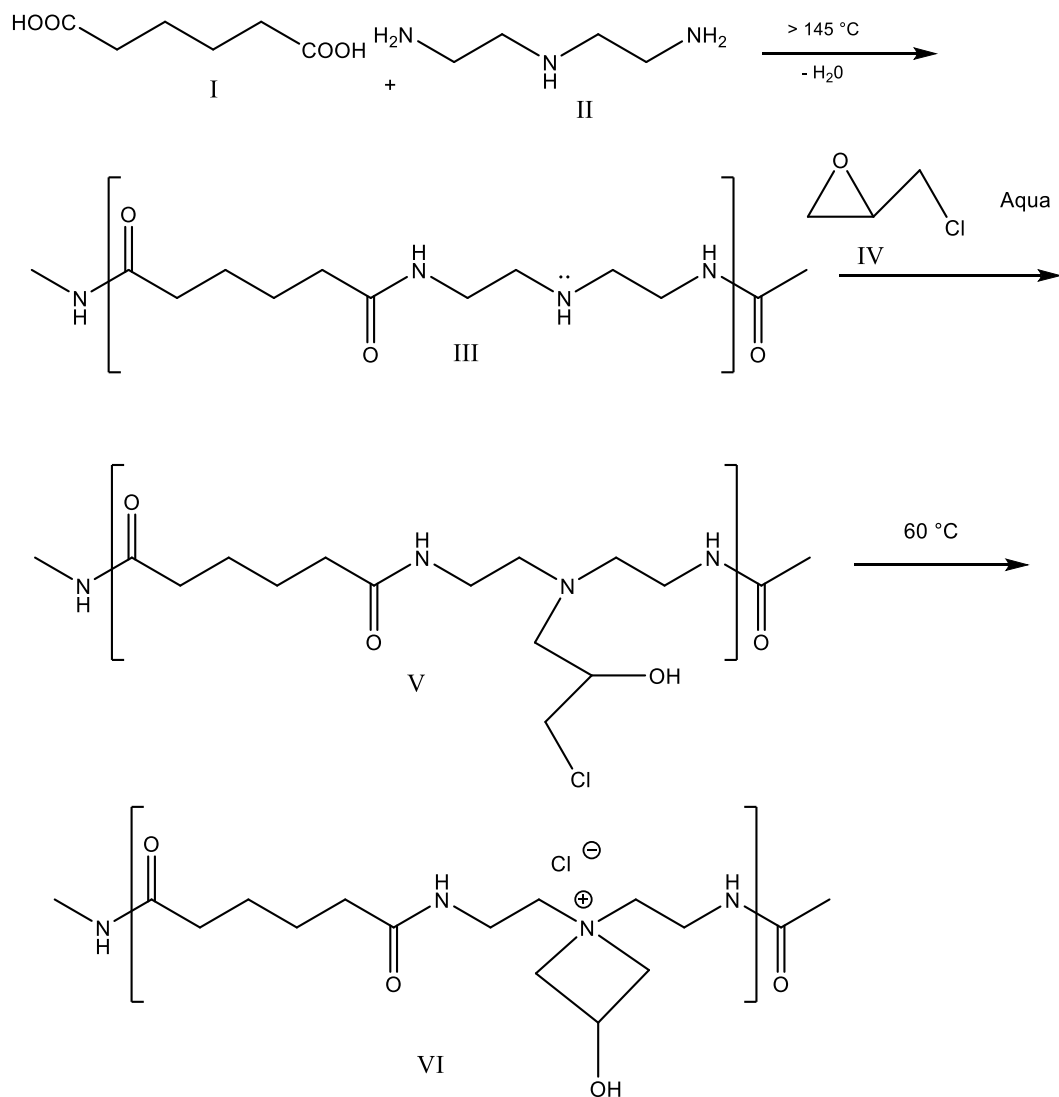
Tällaisissa tapauksissa UF- ja MF-hartsit ovat hyviä märkälujaliimavaihtoehtoja. Formaldehydin käyttöä halutaan kuitenkin välttää, joten PAE-hartsia käytetään aina, kun se on mahdollista. (Au & Thorn 2009, 149.)

3.3 PAE-märkälujahartsit

PAE-märkälujahartsit ovat laajasti käytettyjä märkälujahartseja. Niiden etuja on, että niitä voidaan käyttää neutraaleissa tai alkalisissa olosuhteissa, mikä vähentää koneen korroosiota. Niillä saadaan yleensä pysyvä ja suhteellisen korkea märkälujuus. PAE-hartsien käytön varjopuolia ovat pulpperoinnin haastavuus, klooripitoisuus ja alentunut imukyky. (Ek, Gellerstedt & Henriksson 2009, 196.)

Märkälajuuden kehittymiseen vaikuttaa hartsin retentio ja sidosten muodostuminen. PAE-hartsin toimivuus märkälujahartsina riippuu sen kahdesta ominaisuudesta. Hartsin molekyylipainon tulee olla riittävä ja funktionaalisia kationisia atsetidinium-ryhmiä tulee olla tarpeeksi. PAE-hartsin kationisuus on tärkeää, sillä sen vuoksi hartsit tarttuu paperin anionisiin kohtiin. Lisäksi PAE-hartsin tehoon vaikuttaa olennaisesti kuivumisolosuhteet ja kuitujen tyyppi sekä hartsin varastointi. Pitkä varastointi heikentää hartsin toimivuutta, sillä varastoinnin aikana hartsin atsetidinium-ionien määrä laskee hydrolyysin myötä. (Au & Thorn 2009, 151; Bajpai 2015, 193.)

PAE-hartsit valmistetaan monivaiheisessa prosessissa. Prosessin reaktiokaavat on esitetty kuviossa 2. Adipiinihappo (I) ja dietyleenitriamiini (II) reagoivat polykondensaatioreaktiolla, jonka seurauksena saadaan polyaminoamidia (III, PAIM). Seuraavassa vaiheessa tapahtuu PAIMin ja epikloorihydriinin (IV) additioreaktio. Saatua välituotetta (V) reagoi lämmitettäessä niin, että polymeeriketjuun muodostuu kationisia atsetidinium-ryhmiä (VI). Tätä seuraa PAE-polymeerin krosslinkkaus halutulle tasolle. Reaktiot tapahtuvat vesiliuoksissa lukuun ottamatta adipiinihapon ja dietyylitriamiinin reaktiota. (Karppi 2020a)



KUVIO 2. PAE-märkälujuhartsin valmistuksen reaktiokaavio. (Karppi 2020b)

Valmistusprosessissa PAE-hartsin valmistumisen vaiheita voi seurata viskositeettimittauksen avulla. Valmistuksen lopussa viskositeetin nousu kiihtyy, kun polymeeriketjut krosslinkkautuvat. Reaktio pysäytetään, kun ollaan saavutettu määrätty viskositeetin arvo.

4 TEHTAAN PROSESSIKUVAUS

4.1 Märkälujatehdas

Märkälujatehdas on osa Äetsän toimipaikan hieno- ja vesikemian tehtaita. Tehdas valmistaa Fennostrength- ja Fennopol-tuotteita. Fennostrength on PAE-hartsien tuotenimi. Tehdas valmistaa sitä kahta laatua, joiden kuiva-ainepitoisuudet ovat 21 % ja 25 %. Fennopolia käytetään selkeytyksen apuaineena.

Sekä Fennopol että Fennostrength valmistetaan panosreaktioina. Fennostrengthin valmistus on kaksivaiheinen. Ensin valmistetaan PAIM, joka varastoidaan välisäiliössä. Tästä edelleen valmistetaan lopputuote panosreaktiona. Tuote varastoidaan varastosäiliöihin, joista Fennostrength lastataan säiliöautoihin tai pakataan IBC-kontteihin.

4.2 PAE-märkälujahartsin valmistusprosessi

Fennostrength-märkälujahartsia valmistettaessa PAE-prosessin ensimmäisessä vaiheessa PAIM valmistetaan kondensaatioreaktiolla. PAIMin pääraaka-aineet ovat adipiinihappo ja dietyylitriamiini. PAIM-reaktioseos liuotetaan veteen ja varastoidaan välisäiliöön. PAIM siirretään jatkoreaktiota varten tuotereaktoriin, jossa se reagoi epikloorihydriinin kanssa. Reaktorissa tapahtuu niin kutsuttu kylmäreaktio. Tämän jälkeen reaktioseos lämmitetään, jolloin polymeerin azetidinium-varaus kehittyy ja tuote krosslinkataan haluttuun tasoon. Reaktio pysäytetään hapottamalla. Fennostrength varastoidaan ulkona oleviin varastosäiliöihin. Tarkka valmistusprosessi on luottamuksellinen. Tässä luvussa esitetään valmistusprosessin jälkimmäinen vaihe yleisellä tasolla.

PAIM ja epikloorihydriini syötetään tuotereaktoriin. Reaktioseosta sekoitetaan ja se jäähdytetään vaipan glykolijäähdytyksellä sekä reaktorin kierrätyslinjan jäädyttävällä levylämmönvaihtimella. Reaktioseosta kierrätetään lohkoroottoripum-

pulla. PAIM ja epikloorihydriini reagoivat keskenään välituotteeksi (kuvio 2, väli-tuote V). Välituotteen valmistuksen jälkeen reaktoriin lisätään ensimmäinen läm-min laimennusvesi. Laimennusveden annostelun aikana reaktorissa on sekoitus päällä, mutta reaktioseosta ei kierrätetä. Veden annostelun jälkeen aloitetaan kierrätys ja lämmitys kierrätyslinjan lämmittävällä levylämmönvaihtimella saman-aikaisesti. Levylämmönvaihtimen lämmittävänä väliaineena toimii kaukolämpö-vesi. Reaktioseoksen lämmentyä määrättyyn lämpötilaan lisätään reaktoriin toi-nen lämmin laimennusvesi. PAE-hartsin valmistuksen reaktio pysäytetään syöt-tämällä reaktoriin rikkihappoa ja muurahaishappoa.

Valmis PAE-märkälujahartsi pumpataan tuotereaktorista ulkona oleviin varas-tosäiliöihin. Varastoon siirtolinjassa tuote suodatetaan automaattisuodattimen ja kahden rinnakkain olevan pussisuodattimen läpi. Myös lastauslinjassa on pussi-suodatin.

Kaikkia märkälujatehtaan prosesseja ohjataan Valmet DNA -automaatiojärjestel-män kautta. Automaatiojärjestelmään on kytketty jokaisen reaktorin online-mitta-rit. Nämä mittaavat esimerkiksi lämpötilaa ja viskositeettia.

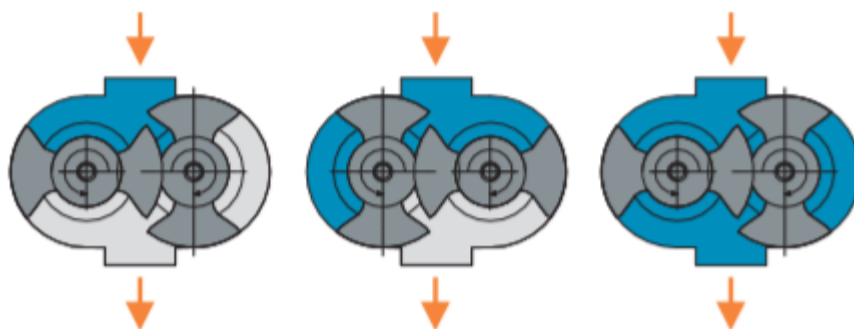
4.3 Prosessilaitteet

Tässä työssä oleelliset kentälaitteet geelin muodostumisen ehkäisemisen kannalta ovat lohkoroottoripumppu ja levylämmönvaihdin. Pumpun avulla saa-daan aikaan turbulenssia, jolloin virtaus on kovempi prosessin lämmönsiirtopin-noilla. Pumppua ohjataan Valmet DNA -automaatiojärjestelmän avulla. Järjes-telmä kerää myös online-mittareilla prosessidataa, jonka avulla voidaan seurata prosessin tilaa.

Tuotteeseen muodostunut geeli poistetaan suodattamalla. Tähän käytetään au-tomaattisuodatinta ja pussisuodattimia varastoon siirtolinjassa. Lisäksi lastauslin-jassa on pussisuodatin.

4.3.1 Lohkoroottoripumppu

Märkälujatehtaan kierrätyslinjassa on käytössä lohkoroottoripumppu. Lohkoroottoripumput ovat syrjäytyspumppuja. Pumpun toiminta perustuu roottorien liikkeeseen. Roottorien hammastuksen ansiosta roottorit vetävät nesteen mukanaan pumpun läpi kuvion 3 mukaisesti. (SPX Flow Technology.)



KUVIO 3. Lohkoroottoripumpun toimintaperiaate. (SPX Flow Technology)

Lohkoroottoripumput ovat hellävaraisia ja ne toimivat pulssittomasti. Tämän ansiosta ne soveltuvat myös korkean viskositeetin tuotteille. Niillä on korkea kapasiteetti ja ne ovat helposti huollettavissa. (SPX Flow Technology.)

4.3.2 Levylämmönvaihdin

Lämmönvaihtimessa lämpöä siirretään kahden väliaineen välillä. Aineet erottava seinä toimii lämmönsiirtopintana. Levylämmönvaihtimessa on vierekkäisiä yhdensuuntaisia levyjä, jotka sekä erottavat virtaavat aineet että toimivat lämmönsiirtopintoina. Levyissä on usein poimuja ja levyt ovat tiivistetty tiivisteillä. Joka toisessa välissä virtaa kuuma ja joka toisessa kylmä väliaine. (Pihkala 2011, 104-105.)

Yleisimmät virtausjärjestelyt lämmönvaihtimissa on vastavirta- ja myötävirtakytkennät. Myötävirtakytkennässä fluidien virtaussuunta on sama. Vastavirtakytkennässä kuuma ja kylmä väliaine syötetään lämmönvaihtimeen eri puolilta. Vastavirtakytkennän etu on tasaisempi lämpötilaero läpi lämmönvaihtimen verrattuna

myötävirtakytkentään. Tämän vuoksi lämmönsiirtonopeus on tasaisempi ja termien rasiutus lämmönvaihtimella on pienempi. (Engineers Edge, LLC 2020.)

Märkälujatehtaalla on käytössä tiivisteellinen levylämmönvaihdin, joka toimii vastavirtakytkennällä. Lämmittävänä väliaineena lämmönvaihtimessa toimii kaukolämpövesi.

4.3.3 Pussisuodatin

Pussisuodattimia on sekä pinta- että syväsuodattimia. Pintasuodattavissa pussissa suodatettava kiintoaine jää pussin pintaan, minkä ansiosta pusseja voi myös pestä ja käyttää uudelleen. (Filterit Oy 2019a)

Syväsuodattavat suodatinpussit, ns. huopapussit valmistetaan mikrokuidusta. Niissä on suurempi suodatuspinta-ala kuin pintasuodattavissa suodattimissa ja kiintoaine jää suodatinmateriaalin sisään. Syväsuodattavat pussisuodattimet ovat sopivia myös pehmeille partikkeleille, koska niissä materiaali ei pääse muotoutumaan suodattimen rakojen mukaisesti. (Filterit Oy 2019a)

Putkistoissa pussisuodattimet asetetaan pussisuodatinsäiliöihin. Säiliötyyppejä on sekä yhden pussin säiliöt että useamman pussin säiliöt. Teoreettisesti kiteisillä aineilla suodatinpussimäärän tuplaaminen nelinkertaistaa pussien vaihtovälin. Pussisuodattimien määrää voi kasvattaa ilman suurempia pussisuodatinsäiliöitä, kun asetetaan useampi yhden pussin suodatin rinnan jakotukilla. (Maavuori 2020.)

4.3.4 Automaattisuodatin

Automaattisuodattimen eli itsepuhdistavan suodattimen toiminta perustuu joko vastahuuhdteluun tai mekaaniseen puhdistukseen. Automaattisuodattimia on sekä pinta- että syväsuodattavia. (Filterit Oy 2019b)

Vastahuuhtelusuodattimissa epäpuhtaudet kerääntyvät suodatinelementin pinnalle, josta ne poistetaan vastahuuhtelun avulla. Mekaaninen puhdistus perustuu kaapivan männän tai kaavarin liikkeeseen. (Filterit Oy 2019a)

Märkälujatehtaalla on käytössä pintasuodattava automaattisuodatin, joka toimii mekaanisella puhdistuksella. Automaattisuodattimen sisällä on suodatinelementti, jonka sisäpuolella mäntä liikkuu paineilmatoimisesti. Suodattimessa on pohjaventtiili, jonka kautta poistetaan rejekti.

Paine-ero automaattisuodattimen läpi vaikuttaa huomattavasti automaattisuodattimen toimintaan. Paine-eron tulee olla sopivan alhainen, jotta se poistaisi geelimäisiä epäpuhtauksia. Kun paine-ero kasvaa liian suureksi, ei automaattisuodatin enää kykene elvyttämään itseään. Paine-eroon vaikuttaa lähtö- ja tulopuolen lisäksi männän liike. Mäntä luo voiman, jolla geeli voi puristua suodattimen läpi. (Maavuori 2020)

4.3.5 Valmet DNA -automaatiojärjestelmä

Automaatiojärjestelmällä hallitaan tehtaan prosessilaitteita ja näin ollen myös itse prosessia. Anturit ja toimilaitteet kytkevät automaatiojärjestelmän ja prosessilaitteet toisiinsa. Käytännössä automaatiojärjestelmän osia ovat erilaiset automaatiolaitteet, kuten anturit, toimilaitteet, ohjaimet, käyttöliittymälaitteet ja tiedonsiirtolaitteet. Automaatiojärjestelmän rakenne kytkee automaatioverkon, tehdasverkon ja yritysverkon toisiinsa. Karkeasti kokonaisjärjestelmässä on kolme tasoa, joista alimmalla on instrumentointi. Keskellä ovat varsinaiset ohjaimet ja käyttöliittymät sekä ylimpänä sijaitsee tuotannon hallinnan tietojärjestelmät. (Suomen Automaatioseura ry 2007, 10–11.)

Märkälujatehtaalla käytetään Valmet DNA -automaatiojärjestelmää prosessin ohjaukseen ja prosessin tilan tarkkailuun. Automaatiojärjestelmään on kytketty niin

toimilaitteita kuin online-mittauksia. Tärkeitä online-mittauksia tämän työn kannalta ovat esimerkiksi viskositeetin ja paineen mittaukset. Valmet DNA kerää lisäksi historiatietoa prosessista.

5 GEELIT

5.1 Yleistä geeleistä

Geeli on kiinteää tai kiinteän kaltaista materiaalia, joka koostuu kahdesta tai useammasta komponentista, joista yksi on neste. Geeli muodostuu enimmäkseen nesteestä, joka on tunkeutunut geelinmuodostajan eli gelaattorin verkkomaisen rakenteen sisään. Gelaattorit voivat olla pieniä molekyylejä, polymeerejä, epäorgaanisia partikkeleita tai kolloidisia partikkeleita. Ne estävät nestettä virtaamasta vapaasti, minkä vuoksi geeleillä on kiinteiden aineiden kaltaisia ominaisuuksia. (Zhang, Hu & Li 2018, 1.)

Erilaisille geeleille on useita eri nimityksiä ja geelit voidaan luokitella usealla eri tavalla. Geelejä voidaan jakaa esimerkiksi supramolekulaarisiin, metallo-orgaanisiin, dynaamisiin kovalenttisiin, polymeerigeelisiin ja epäorgaanisiin geelisiin (Zhang ym. 2018). Geeleistä puuhattaessa käytössä on muun muassa seuraavat käsitteet: hydrogeelit, mikro- ja makrogeelit, emulgeelit, aergeelit, xergeelit ja cryogeelit (Pal & Banerjee 2019, 3). Geelejä voidaan siis luokitella muun muassa gelaattorin, fluidin tai koon mukaan.

Tässä työssä käsitellään PAE-geeliä, joka on polymeerigeeli. Kokeellisessa osiossa tutkitaan erityisesti makrogeeliä. IUPACin määritelmän mukaan mikrogeelinä voidaan pitää geelipartikkeliä, jonka halkaisija on keskimäärin 0,1–100 µm (Slomkowski ym., 2231). Tässä opinnäytetyössä käytetään makrogeelin rajana IUPACin määritelmän mukaista 100 µm halkaisijaa.

Polymeerigeelit muodostuvat kolmiulotteisesta verkostosta, joka on seurausta kevyestä polymeerin krosslinkkauksesta tai pitkien polymeeriketjujen kietoutumisesta toistensa ympärille. Perinteisesti polymeerigeelejä saadaan, kun suurimolekyylipainoiset polymeeriketjut krosslinkkautuvat. Polymeerigeeleillä voi olla hyvin erilaisia ominaisuuksia riippuen esimerkiksi polymeeristä, krosslinkkauksen luonteesta ja koosta. Yleensä polymeerigeeleillä on yksi seuraavista kolmesta

ominaisuudesta. Niillä on ääretön molekyyliaino, ne ovat liukenemattomia ja sulamattomia tai ne voivat kutistua ja turvota reversiibelisti. (Zhang ym. 2018, 153–155.)

5.2 PAE-geelin muodostuminen

PAE-geelin muodostuminen johtuu kemiallisesti polymeerin krosslinkkausreaktiosta. Reaktiossa erikokoiset polymeerit kasvavat eri nopeudella, ja isoimpien polymeerien molekyylikoko kasvaa krosslinkkautuessa nopeammin. Tämän vuoksi geelin muodostumista ei käytännössä voi välttää. Sen sijaan voidaan puuttua tekijöihin, jotka edistävät geelin muodostumista.

Empiirisesti on havaittu, että PAE-geeliä muodostuu helposti teollisessa valmistuksessa, kun prosessissa lämpötilaero on korkea, varsinkin jos virtaus ei ole riittävän voimakasta. Erityisesti laminaarinen ja hidas virtaus kuumalla lämmönsiirtopinnalla edistää geelin syntyä. Tämä vaikutus voidaan havaita lämmönvaihtimella lämmitysvaiheessa. Riittämättömän virtauksen ja kuumen lämmönsiirtopinnan yhteisvaikutusta geelin muodostumiseen voidaan vähentää erityisesti kahdella eri tavalla. Voidaan joko lisätä turbulenssia eli nostaa kierrätyspumpun kierroksia tai laskea lämpötilaeroa lämmönvaihtimella.

5.3 Geelin eristys- ja määritysmenetelmät

PAE-geelien kaltaisten geelien eristämiseen ja määrittämiseen ei löydy julkista tietoa kirjallisuudessa. Kokeellisessa osiossa optimoidaan geelin määrittämiseen soveltuva määritysmenetelmä. Geelin eristys- ja määritysmenetelmän kehityksen ja optimoinnin pohjana käytetään Espoon tutkimuskeskuksessa alustavasti testattua menetelmää.

Geelin eristämisessä ja sen pitoisuuden määrittämisessä tulee pohtia, millaisena ja millä tarkkuudella geeli on mielekästä määrittää teollisen prosessin seurantaan

ajatellen. Geeli itsessään tuotteessa on kosteaa ja sillä on jokin kuiva-ainepitoisuus, joka voi erota PAE-märkälujahartsin kuiva-ainepitoisuudesta. Toisaalta absoluuttinen geelin pitoisuus saataisiin kuivatusta geelistä. Todellisissa prosesseissa geeli on sellaisenaan, joten sen määrittäminen sellaisenaan on tarkoituksenmukaista.

Geelit käyttäytyvät kiinteän aineen tavoin, vaikka ne ovat nestepitoisia. PAE-geeli onkin mekaaninen ongelma prosessien suodattimissa. Näin olleen geelin eristämiseksi soveltuu kiintoaineen ja nesteen erotusmenetelmä.

On järkevää valita eristystavaksi PAE-geelin suodatus, koska PAE-geeli aiheuttaa mekaanisesti ongelmia paperitehtaiden suodattimissa. Yksinkertaisimmillaan suodatus voidaan tehdä suodattamalla liuosnäyte laboratorioseulan läpi. Prosessissa tuote ajetaan suodattimien läpi korotetussa paineessa. Kuitenkin gravimetrisella suodatuksella saadaan tarkemmin määritettyä geelin määrä. Laboratorioseulat ovat pintasuodattavia, mikä tukee gravimetristä suodatusta. Paineen koroittaminen voisi työntää seulakokoa suuremman geelin seulan läpi.

Prosessissa syntyy sekä mikrogeeliä että makrogeeliä. Makrogeeli on ongelma myös alle 100 µm suodattimissa tukkiessaan suodattimet. Tämän vuoksi makrogeeli on suurempi ongelma kuin mikrogeeli, sillä se tukkii herkemmin eri kokoisia suodattimia.

Kemiran Espoon tutkimuskeskuksessa on toteutettu mikrogeelin määrittäminen osana tutkimusta, jossa selvitettiin kuljetuksen aikaisen tärinän vaikutus geelimäärään. Tässä työssä geelin määrittäminen rajataan kuitenkin makrogeeliin, sillä ne ovat suurempi ongelma prosesseissa.

Geelimäärä voidaan määrittää sen massan perusteella. Jotta saadaan selville puhtaan geelin määrä, tulee seulalle jäävä geeli huuhdella. Lisäksi pitää määrittää, miten seuloista saadaan kuivattua huuhteluvesi kuitenkin kuivattamatta itse geeliä. Geelin eristämisen ja määrittämisen menetelmän kehittämistä käsitellään tarkemmin luvun 6 määrittämismenetelmissä.

6 MÄÄRITYSMENETELMÄT

Tämän opinnäytetyön kokeellinen osuus koostuu kahdesta eri vaiheesta. Ensin optimoitiin menetelmä geelin eristämiseen ja sen määrän määrittämiseen. Pohjatyö menetelmäkehitykselle on aloitettu Kemiran Espoon tutkimuskeskuksessa. Toisessa vaiheessa kehitettyä menetelmää käytettiin määrittämään geelimääriä valmistusprosessissa.

Geelin muodostumista seurattiin prosessissa. Prosessiin tehtiin muutoksia ja tutkittiin niiden vaikutusta geelimääriin. Muutoksilla pyrittiin alentamaan muodostuvan geelin määrää. Geelimenetelmän avulla tutkittiin lisäksi suodattimien suodatushokkuutta ja analysoitiin lastausnäytteitä.

6.1 Koesuunnitelma

6.1.1 Määrittymenetelmän kehitys

Espoon tutkimuskeskuksessa suoritettiin alustava geelin eristys- ja määrittymenetelmä, joka optimoitiin tässä opinnäytetyössä. Menetelmän haluttiin olevan yksinkertainen, nopea ja luotettava tapa määrittää geelin määrä.

Geelin eristämistavaksi on valittu seulontamenetelmä laboratorioseuloilla. Geeli seulottiin gravimetrisesti. Espoon tutkimuskeskuksessa on toteutettu myös mikrogeelin suodatus, jossa käytettiin suodatinpaperia suodatukseen ja korotettua painetta. Tämän työn makrogeelin suodatukset päätettiin tehdä gravimetrisesti. Tällöin saatiin määritettyä geelimäärä tarkemmin, sillä elastisena aineena geeli voisi painua laboratorioseuloista läpi korotetussa paineessa.

Geelin eristysmenetelmää kehitettäessä päätettiin, millaisena geeli määritetään. Haluttiin selvittää vain ja ainoastaan puhtaan geelin määrä. Tämän vuoksi seulalle jäänyt geeli pestiin, minkä seurauksena seulalle jäi irrallista geeliin sitoutumatonta vettä. Näytteen olisi voinut kuivattaa täysin ja mitata kuivan geelin

määrä. Koska geeli on sellaisenaan ongelma, haluttiin geeli määrittää sellaisenaan ilman ylimääräistä vettä. Lisäksi geelin kuivattaminen täysin voisi aiheuttaa seulojen tukkeutumista, jos kuivaa geeliä jäisi pesuista huolimatta seuloille. Tämä edelleen aiheuttaisi virhettä seuraaviin mittauksiin.

Geelin eristämiseen näytemääräksi valittiin noin 750 g näyte, joka kerättiin näytepulloon. Tämä näytemäärä on riittävä, jotta geelin määrä voitiin punnita riittävän tarkasti käytetyillä vaa'oilla. Tässä työssä käytettiin vaakoja, joiden tarkkuus on 0,01 g. Tällä näytemäärällä geeliä on riittävästi, jotta näytteiden välisen huojunnan vaikutus on suhteellisen pieni.

Espon tutkimuskeskuksessa kehitetty alustava geelin määrittäminen tehtiin seuraavanlaisesti. Punnittu näyteliuos kaadettiin seulan läpi, jolloin geeli jäi seulalle. Näytepullo huuhdeltiin kolmesti pienellä määrällä vettä. Huuhteluvesi valutettiin seulan läpi niin, ettei pulloon jäänyt geelijäämiä. Seulan läpi valutettiin noin 1 l haaleaa hanavettä ja 500 ml tislattua vettä. Seulan reunat ja pohja viiran alta kuivattiin pyyhkimällä käsipyyhepaperilla varoen koskettamasta geeliä viiralla. Seulaa kuivattiin 60 min ajan vetokaapin pohjalla imeytysmaton päällä. Lopuksi geelin määrä punnittiin.

Geelin määrittämismenetelmän optimoinnissa haluttiin kehittää soveltuvin tapa kuivata näyte irrallisesta vedestä kuivattamatta itse geeliä. Tämän vuoksi suoritettiin nollakokeet, joissa tutkittiin irrallisen veden kuivumista seuloilta eri metodeilla. Nollakokeet on kuvattu tarkemmin luvussa 6.1.2.

Kuivaustavan lisäksi haluttiin optimoida käytettävä seulakoko. Seuloiksi valittiin VWR:n seulat, joiden seulakoot ovat 100 ja 250 μm . Seulat ovat halkaisijaltaan 10 cm ja ne ovat tehty ruostumattomasta teräksestä. 100 μm vastaa IUPACin määrittelymukan mukaan mikro- ja makrogeelin rajaa.

Geelimäärien ero kahden seulakoon välillä määritettiin ja valittiin kumpi koko soveltuu paremmin geeliansalyysiin. Geelimäärittäykset aloitettiin 250 μm seuloilla, sillä 100 μm saapuivat vasta myöhemmin.

6.1.2 Nollakokeet

Nollakokeilla selvitettiin kuivaustapa, jolla saadaan parhaiten erotettua irrallinen vesi geelinäytteestä seulalla. Kehitettiin kuivaustapa, jossa vesi kuivataan mahdollisimman täydellisesti kuivattamatta itse geeliä.

Ennen varsinaisia kokeita määritettiin seulojen paino kuivana ja ilman O-renkasta. O-renkaat irrotettiin, jottei niiden alle jäävä vesi häiritse mittaustuloksia. Seulat A–D ovat 250 μm seuloja ja X–Z 100 μm seuloja. Seuloja pidettiin Memmertin lämpökaapissa 40 °C:ssa yön yli, minkä jälkeen niiden massat punnittiin.

Seulojen kuivaamiseen testattiin kolmea eri tapaa. Ensimmäinen tapa oli kuivata seula vetokaapissa imeytysmaton päällä vetokaapin pohjalla (kuva 1). Toisessa tavassa seulat olivat vetokaapissa ritilän päällä, jolloin ilma pääsi virtaamaan vapaasti seulojen läpi. Kolmas tapa oli kuivata seulat Memmertin lämpökaapissa ilman lämmitystä puhallus päällä.



KUVA 1. Seulojen kuivaus imeytysmaton ja ritilän päällä.

Nollakokeissa seulat käsiteltiin, kuten niissä olisi ollut geelinäyte. Tyhjät seulat huuhdeltiin hanavedellä ja tislattulla vedellä. Seulojen reunat ja viiran pohja kuivattiin käsipyyhepaperilla. Tämän jälkeen seulat asetettiin kuivumaan eri tavoilla. Seulojen kuivumista seurattiin punnitsemalla ne viiden minuutin välein. Punnituksia jatkettiin, kunnes tulokset tasaantuivat. Tulosten perusteella valittiin soveltuvin kuivaustapa ja -aika, joita sovellettiin geelimääryyksissä.

6.1.3 Geelimäärän määrittäminen prosessista

Geelin muodostumista seurattiin läpi prosessin kehitetyn geelin määrittämenetelmän avulla. Pääasiassa geelin synty prosessissa tapahtuu tuotereaktorissa lämmityksen jälkeen. Tämä varmennettiin ennen tätä opinnäytetyötä tehdyissä alustavissa geelitutkimuksissa. Geelin alkuperäksi pohdittiin lisäksi PAIMia ja kylmäreaktiota.

Geelimäärän kehitystä seurattiin ottamalla näytteitä useista eri prosessin vaiheista. Prosessinäytteet otettiin seuraavista vaiheista:

- Kylmäreaktion jälkeen
- Ensimmäisen lämpimän veden annostelun
- 2 h reaktioajan jälkeen (2 h lämmityksen alusta)
- Reaktioseoksen online-viskositeetti on noin 50 mPas
- Reaktioseoksen online-viskositeetti on noin 65 mPas
- Reaktioseoksen online-viskositeetti on noin 85 mPas

Kylmäreaktion jälkeen ja ensimmäisen lämpimän veden annostelun jälkeen reaktioseos koostuu vedestä ja välituotteesta, jonka amiiniryhmät eivät ole reagoineet atsetidinium-ryhmiksi. Lämpimän veden annostelun jälkeen käynnistetään lämmitys, minkä jälkeen varauksia alkaa muodostua ja viskositeetti alkaa nousta. Viskositeetti 85 mPas vastaa lähes valmista tuotetta. Reaktio lopetetaan lisäämällä seokseen hapot.

Valmiista tuotteesta otetuilla näytteillä voitiin tutkia suodatuksen vaikutusta geelimääriin sekä geelimäärien kehitystä varastosäiliössä. Näytteitä otettiin sekä varastoon ajolinjasta että lastauksista. Tuotenäytteitä otettiin seuraavista näytteenottopisteistä:

- Tuotereaktorin kierrätyslinja ennen suodatusta
- Automaattisuodattimen jälkeen ennen tuotesuodatinta
- Tuotesuodattimen jälkeen varastoon ajolinjasta
- Lastausnäyte säiliöautosta

Kaikki geelinäytteet analysoitiin kehitytyn geelimenetelmän mukaisesti. Tarkemmin näytteenkäsittely on kuvattu luvussa 6.2. *Geelimääritykset*.

Prosessiolosuhteiden vaikutusta geelin määrään tutkittiin tekemällä prosessiin muutama eri muutos. Prosessimuutoksilla haettiin laskua geelimääriin. Prosessimuutoksissa keskityttiin vaikuttamaan riittämättömän virtauksen ja kuuman lämmönsiirtopinnan yhteisvaikutukseen lämmönvaihtimella. Tavoitteena oli pienentää lämpötilaeroa reaktioseoksen ja kaukolämpöveden välillä tai lisätä turbulenssia, jolloin reaktioseos ei pääsisi viipymään kuumalla pinnalla. Näihin tavoitteisiin pyrittiin kokeilemalla seuraavia keinoja:

- Tuotereaktorin pumpun kierrosten nosto
- Lämmönvaihtimelle tulevan kaukolämmön lämpötilan alentaminen
- Laimennusveden (lämmin vesi 1) lämpötilan nosto
- Reaktioseoksen kierrätys ennen lämmityksen käynnistämistä.

Prosessimuutoksia ohjattiin edeltävien mittausten perusteella. Prosessimuutoksia testattiin yksi kerrallaan. Ensimmäinen pumpun kapasiteetin nosto tehtiin 50 %:sta 70 %:iin. Kaukolämmön lämpötilan alentamisessa lämpötilaa pyritään laskemaan 10 °C. Laimennusveden lämpötilan nosto tehtiin 63 °C:sta 80 °C:een. Reaktioseoksen kierrätysajaksi ennen lämmitystä valittiin 5 min.

Valmistuksen prosessimuutosten lisäksi tehtiin suodatuskokeita tuotelinjassa kohti varastosäiliötä. Näytteet otettiin ennen ja jälkeen suodattimien. Näytteiden perusteella määritettiin suodattimien suodatustehokkuus. Suodatuskokeissa automaattisuodattimen syklin taajuus ja rejektin poisto säädettiin sopivalle tasolle.

Suodatinkokeissa testattiin varastoon ajolinjan tuotesuodattimessa erilaisia pussisuodattimia. Kokeissa testattiin eri materiaaleja ja suodatinkokoja. Pussisuodattimien testauksessa testattiin suodattimia yhden panoksen aikana. Pussisuodattimien toimintaa testattiin päästämällä yhden suodatintyyppin läpi pinnanmittauksen mukaan 10 %-yksikköä. Siirron aikana seurattiin painetta, vaikutusta siirtoaikaan ja painetta linjastossa. Lisäksi seurattiin suodatuksen tehokkuutta ottamalla

näytteet ennen suodattimia, automaattisuodattimen jälkeen ja pussisuodattimien jälkeen. Suodatuskokeiden tulokset ovat luottamuksellisia.

6.2 Geelimääritykset

Geelimäärityksiä varten otettiin edustavat näytteet prosessista valituista mittapististä. Lastausnäytteet otettiin kauhalla lastatusta säiliöautosta. Näyteastioina käytettiin 1 l polypropeenipulloja, joihin kerättiin noin 750 g näyte.

Mittapisteistä kerättiin prosessidataa joko Valmet DNA -järjestelmästä tai kentällä olevista paikallismittareista. Kirjattavia prosessiparametreja olivat viskositeetti, reaktioseoksen lämpötila reaktorissa ja lämmönvaihtimen jälkeen, lämmönvaihtimelle tulevan kaukolämmön lämpötila, pumpun teho ja paine kierrätyslinjassa sekä automaattisuodattimella. Tuotereaktorin viskositeettimittaus näytti korkeampia viskositeetin arvoja, kun pumpun kierrokset olivat kovemmat. Näytteiden viskositeetti mitattiin myös käsin Brookfieldin viskometrillä.

Lämmitysvaiheeseen edenneiden välivalmisteiden reaktio pysäytettiin lisäämällä niihin 85 % muurahaishappoa. Näytepulloja ravistettiin korkki kiinni hapon sekoittamiseksi.

Näytteet punnittiin pulloissa. Tyhjille pulloille määritettiin paino punnitsemalla näytepulloja ja laskemalla näytepullon massalle keskiarvo. Näytteen massa saatiin painojen erotuksesta.

Geelin eristämiseen käytettiin 100 µm ja 250 µm seuloja. Näyte kaadettiin pullostas seulalle ja suodatettiin sen läpi. Pullo huuhdeltiin kolmesti pienellä määrällä hanavettä. Huuhteluvesiä ravisteltiin pulloissa, minkä jälkeen vesi valutettiin seulan läpi. Kuvassa 2 nähdään geeliä seuloilla suodatuksen jälkeen. Näyte pestiin valuttamalla seulan läpi noin 1–1,5 l hanavettä ja sitten noin 500 ml tislattua vettä.



KUVA 2. Geeliä seuloilla PAE-liuoksen suodatuksen jälkeen.

Näytteiden pesun jälkeen seulat kuivattiin. Seulojen reunat ja pohja pyyhittiin varovasti kuivaksi käsipyyhepaperilla niin, ettei vahingossa pyyhitty viiralla olevaa geeliä. Tämän jälkeen näytteitä kuivattiin nollakokeissa määritetyllä tavalla. Kuivatut näytteet seuloilla punnittiin. Geelin määrä näytteessä saatiin selville vähentämällä seulan massa punnitustuloksesta.

7 MENETELMÄKEHITYKSEN TULOKSET

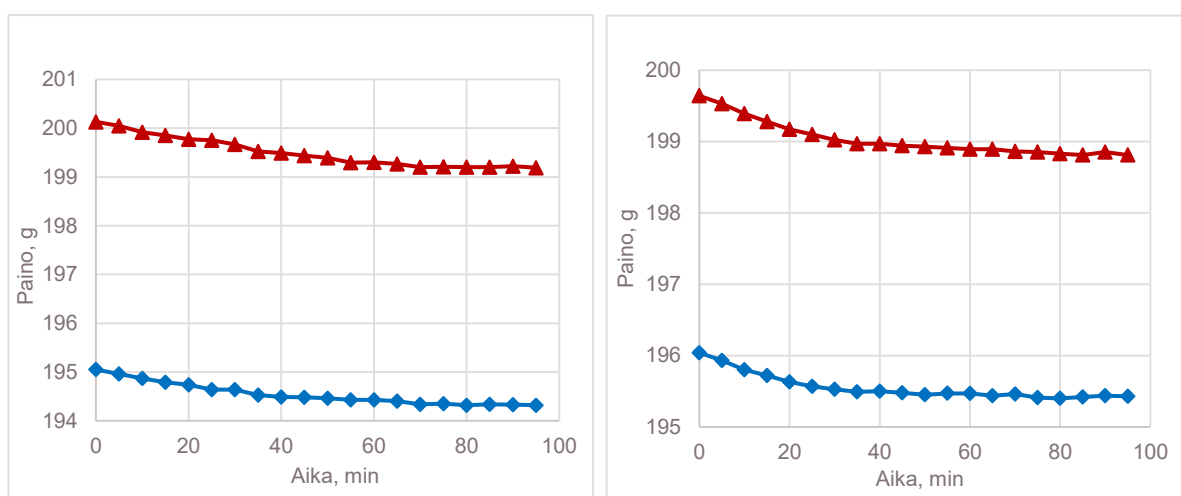
7.1 Nollakokeet

Ennen nollakokeita seulat kuivattiin yön yli 40 °C:ssa. Kuivattujen seulojen painot on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Kuivien seulojen punnitustulokset

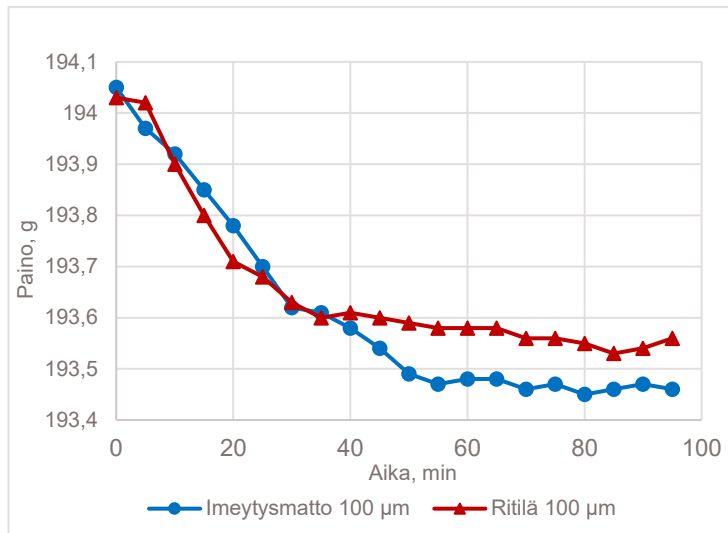
Seula	A	B	C	D	X	Y	Z
paino, g	194,284	199,142	195,409	198,786	193,43	193,48	194,51

Seulojen kuivumista seurattiin kolmella eri kuivaustavalla. Nollakokeiden punnitustulokset on taulukoitu liitteessä 3. Ensin testattiin 250 µm seulojen kuivuminen vetokaapissa imeytysmaton ja ritilän päällä. Näiden testien tulokset on esitetty kuviossa 4.



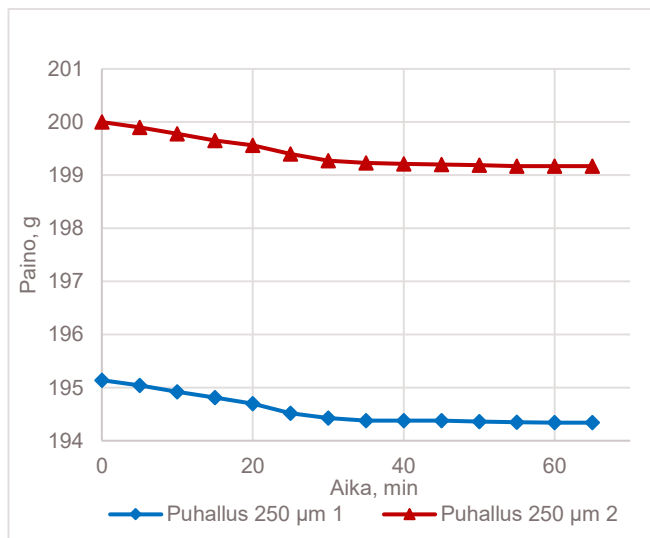
KUVIO 4. Kahden 250 µm seulan kuivuminen vetokaapissa imeytysmaton (vasen) ja ritilän (oikea) päällä.

Sama kuivaustesti toistettiin 100 µm seuloilla. Tämän testin tulokset on esitetty kuviossa 5. Molemmilla seulako'oilla kuivuminen on tasaantunut 60–70 minuutissa.



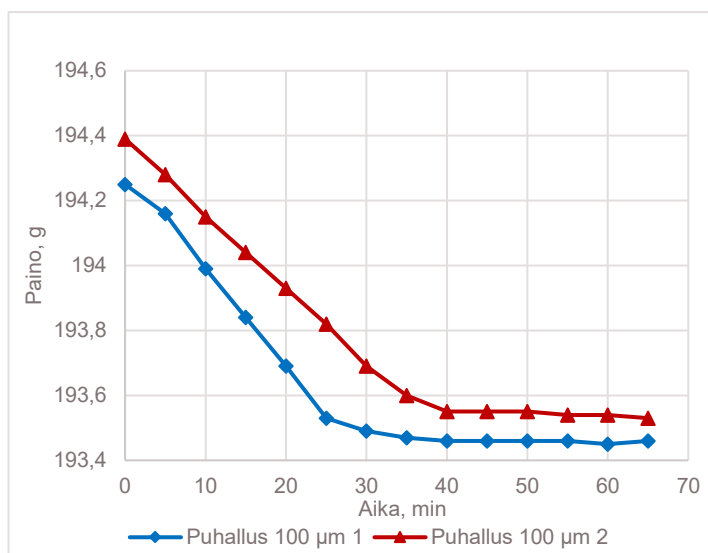
KUVIO 5. 100 µm seulojen kuivuminen vetokaapissa imeytysmaton ja ritilän päällä.

Seuraavaksi testattiin seulojen kuivumista lämpökaapissa puhallus päällä ilman lämmitystä. Kuviossa 6 on esitetty tämän kuivaustavan tulokset 250 µm seuloilla.



KUVIO 6. 250 µm seulojen kuivuminen puhalluksella.

Kuvion 6 mukaan seulat olivat kuivia 30–40 minuutissa. Kuivumiskäyrällä on vetokaappikuivausta terävämpi muutos kuivumisen rajalla. Vastaava koe testattiin myös 100 µm seuloilla. Nämä tulokset on esitetty kuviossa 7.



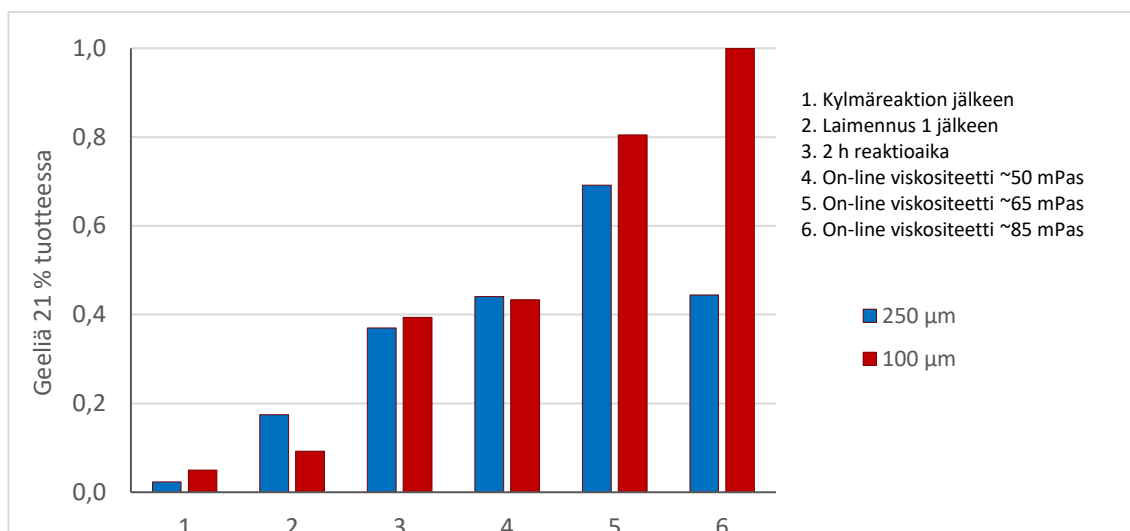
KUVIO 7. 100 µm seulojen kuivuminen puhalluksella.

Kuviossa 7 on terävä reuna kuivumisen rajalla. Tarkempi kuivumisen raja osoittaa paremman soveltuvuuden irrallisen veden kuivattamiseen. Myös tämän kuvion mukaan kuivuminen tapahtui 30–40 minuutissa. Näiden nollakokeiden perusteella valittiin kuivaustavaksi 40 min puhallus.

7.2 Seulakoon vaikutus geelimäärään

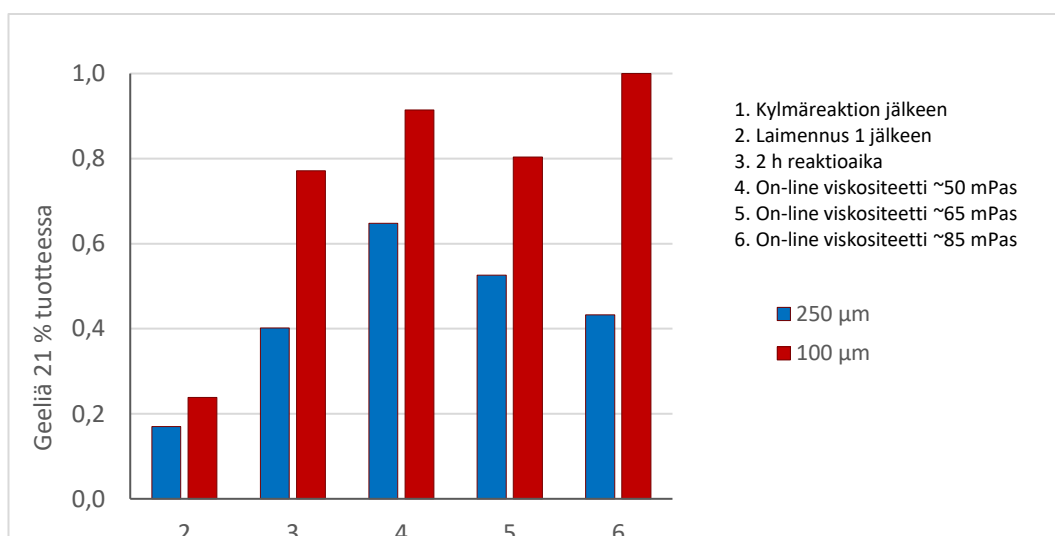
Geelimääriä 100 ja 250 µm seulojen välillä tutkittiin kahden mittaussarjan avulla. Mittaussarjojen avulla voitiin nähdä ero geelimäärissä prosessin eri vaiheissa. Tulokset on skaalattu asteikolle 0–1. Asteikolla arvo 1 kuvaa geelipitoisuuden suurinta arvoa mittaussarjassa.

Geelimäärät kiloina tuotetonnia saatiin jakamalla geelinäytteen massa liuosnäytteen massalla. Tämä tulos saatiin vastaamaan kuiva-ainepitoisuutta 21 %, kun kuiva-ainepitoisuus jaettiin näytteen laskennallisella kuiva-ainepitoisuudella ja kerrottiin geelimäärällä. Tarkat geelipitoisuudet ovat luottamuksellisia. Kuviossa 8 on esitetty skaalatut geelimäärät sarjassa 1 ja kuviossa 9 sarjassa 2.



KUVIO 8. Sarjan 1 geelimäärät 100 ja 250 µm seuloilla.

Kuvion 8 kuvaajan perusteella pienen makrogeelin määrä oli selkeästi suurempi prosessin lopussa. Vaiheen 6 mukaan valmiista tuotteesta saatiin eristettyä yli kaksinkertainen määrä 100 µm seulalla kuin 250 µm seulalla.



KUVIO 9. Sarjan 2 geelimäärät 100 ja 250 µm seuloilla.

Sarjan 2 näytteissä saatiin 100 µm seuloilla huomattavasti enemmän geeliä jokaisessa prosessin vaiheessa. Molemmissa sarjoissa nähtiin, että 250 µm seuloilla geelin määrä laski valmistuksen loppuvaiheessa, minkä ei pitäisi olla kemiallisesti mahdollista. Tämä saattaa johtua siitä, että isommat geelipartikkelit jäivät

kiinni prosessilaitteiston osiin. Molempien mittaussarjojen perusteella voitiin vahvistaa, että geeliä muodostuminen johtuu lämmityksestä ja sen aikaansaamista reaktioista.

Taulukossa 2 on esitetty 100 ja 250 μm seulojen geelinäytteiden geelimäärän ero prosentteina. Sarjojen välillä näytepisteissä oli vaihtelua, mutta lopputuotteessa ero oli tasaisempi. Näiden sarjojen mukaan 100 μm seuloilla saatiin 2,3-kertainen määrä geeliä kuin 250 μm seuloilla.

TAULUKKO 2. Geelin määrä 100 μm seuloilla verrattuna geelin määrään 250 μm seuloilla.

Vaihe	Lämmin vesi 1 annosteltu	2 h reaktio-aika	Viskositeetti n. 50 mPas	Viskositeetti n. 65 mPas	Viskositeetti n. 85 mPas
Sarja 1	53 %	106 %	98 %	116 %	225 %
Sarja 2	140 %	192 %	141 %	153 %	231 %
Keskiarvo	96 %	149 %	120 %	135 %	228 %

7.3 Menetelmäkehityksen johtopäätökset

Nollakokeiden perusteella terävin ja nopein kuivumisen raja saatiin kuivattamalla seulat ilman lämmitystä puhalluksella 40 min ajan. Nollakokeiden mukaan kuivuminen oli tapahtunut noin 70 minuutissa vetokaapissa. 60 minuutissa seulat olivat vetokaapissa lähes kuivia, joten Espoon tutkimuskeskuksen geelimenetelmän alustava kuivaustapa on lähellä todellista kuivumisaikaa. Geelimäärän mittauksiin valittiin kuivaustavaksi 40 min puhallus lämpökaapissa ilman lämmitystä.

100 ja 250 μm seulojen vertailussa lopputuotteessa oli noin 2,3-kertainen määrä geeliä 100 μm seulalla kuin 250 μm seulalla. 250 μm seuloilla havaittiin geelimäärän lasku valmistuksen loppuvaiheissa, minkä ei pitäisi olla kemiallisesti mahdollista. 100 μm seuloilla ei havaittu tätä geelimäärän laskua. Geelin määrityksiin valittiin 100 μm seulat. Lisäksi 100 μm voidaan IUPACin määritelmän mukaan pitää makrogeelin rajana.

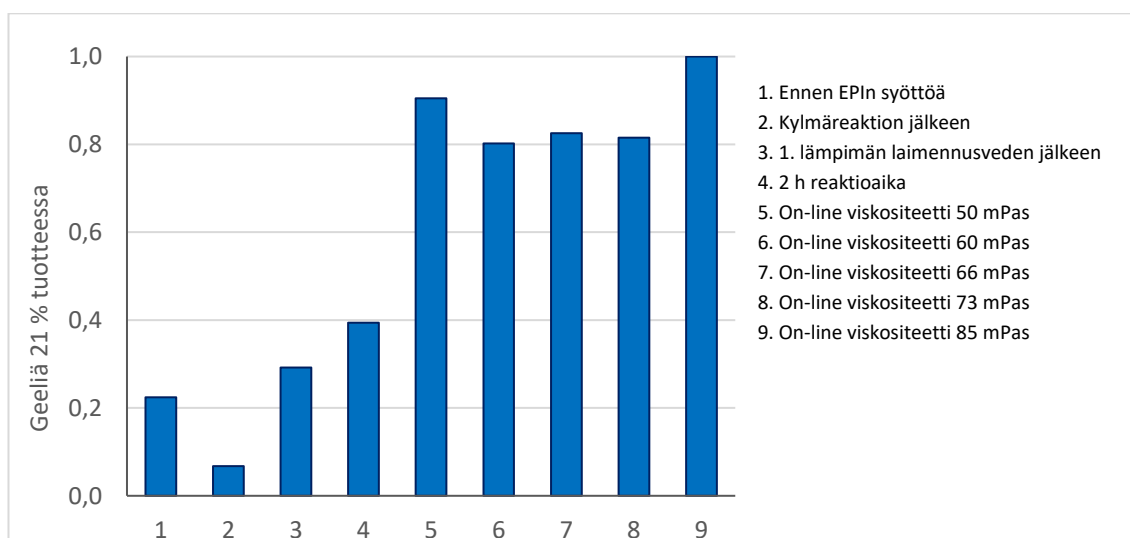
Menetelmäkehityksen aikana todettiin, että geelimäärät eivät kehity täysin ennustettavasti. Näiden tulosten perusteella voitiin vahvistaa, että suurin geelimäärä muodostuu tuotereaktorissa. Lämmitys käynnistää geelin muodostumisen. Lämmityksen alettua reaktioseoksessa alkaa muodostua varauksia, jotka edelleen mahdollistavat krosslinkkauksen.

8 PROSESSIMUUTOSTEN VAIKUTUS GEELIMÄÄRÄÄN

8.1 Referenssimittaukset

Ensimmäiset geelin määrityskokeet tehtiin jo ennen tätä opinnäytetyötä. Nämä mittaukset toimivat referenssinä lähtötasolle. Kaikki muut mittaukset on toteutettu opinnäytetyön aikana. Referenssimittausten prosessiajossa seurattiin normaalia reseptiä.

Referenssimittauksissa näytteitä otettiin kaksi rinnakkaista ja ne seulottiin 250 µm seulojen läpi. Näytteitä kuivattiin vetokaapissa 60 min. Mittausten mukaan geelimäärä kehittyi kuvion 10 mukaisesti. Arvot on skaalattu siten, että arvo 1 osoittaa geelipitoisuuden maksimin. Tarkat geelipitoisuudet ovat luottamuksellisia.



KUVIO 10. Geelimäärän kehitys skaalattuna asteikolle 0–1 referenssimittauksissa.

8.2 Prosessimuutokset valmistuksessa

Tässä työssä prosessimuutoksia tutkittiin kuudella mittaussarjalla. Mittauksien prosessiparametrit ja laboratoriomittausten mittauspöytäkirjat on poistettu opinnäytetyön julkisesta versiosta. Sarjan 1 näytteet seulottiin 250 µm seuloilla, sillä

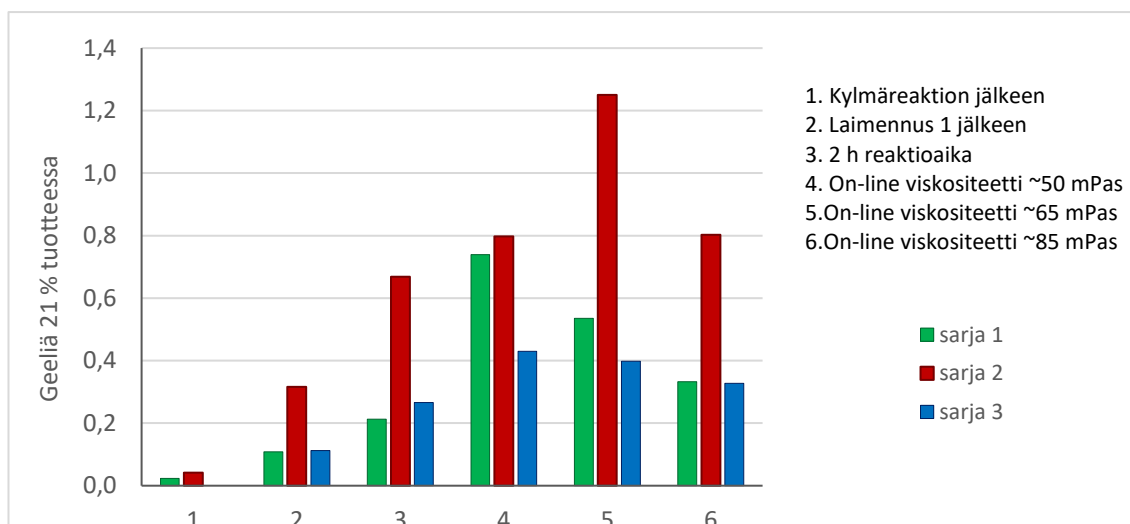
100 µm seulat eivät olleet vielä saapuneet. Sarjasta 2 eteenpäin seulonta tehtiin molemmilla seulakoilla. Analyysit perustetaan 100 µm seulontaan, mutta 250 µm seuloilla tehtiin rinnakkaiset määritykset, jotta voidaan verrata tuloksia ensimmäisen sarjan mittauksiin ja referenssimittauksiin.

Mittaussarjojen välillä tehtiin prosessiin jokin muutos. Sarjojen välillä tutkittiin prosessimuutoksen vaikutusta geelimääriin. Tuloksia vertailtiin myös kaikkien mittaussarjojen välillä. Tulokset on skaalattu asteikolle 0–1. Arvo 1 tarkoittaa geelipitoisuuden maksimia referenssimittauksissa. Tarkat geelipitoisuudet ovat luottamuksellisia.

8.2.1 Pumpun tehon nosto

Mittaussarjassa 1 tuotereaktorin kierrätyslinjan pumppua käytettiin 70 %:n kapasiteetilla. Mittauksissa havaittiin, että korotetulla pumpun teholla online-viskositeetti näyttää korkeampaa arvoa, mikä hankaloittaa prosessin seuranta normaali tavalla.

Ennen mittaussarjaa 2 tuotereaktorille ja sen kierrätyslinjalle lämmönvaihtimien suoritettiin rikkihappopesu, jolla haluttiin puhdistaa erityisesti lämmönvaihtimet. Mittaussarjassa 2 pumppua käytettiin 85 % kapasiteetilla, kunnes lämpötila saavutti 55 °C, jolloin kapasiteetti laskettiin 55 %:iin. Pumpun kapasiteettia laskettiin, jotta reaktion viimeisiä vaiheita pystyy seuraamaan online-viskositeetista normaalisti. Mittauksissa havaittiin, että rikkihappopesu oli irrottanut huomattavan määrän geeliä näytteisiin, joten mittaussarjassa 3 toistettiin sarjan 2 koeasetelma. Kuviossa 11 on esitetty sarjojen 1–3 geelimäärät skaalattuina.



KUVIO 11. Geelimäärän kehitys sarjoissa 1–3 seulottuna 250 µm seuloilla.

Kuvion 11 mukaan mittauksissa havaitaan, että rikkihappopesu irrotti geeliä merkittävästi, mikä näkyi sarjan 2 korkeissa geelimäärissä. PAE-prosessin aikana muodostuu uutta geeliä, mutta edellisissä erissä muodostunutta geeliä voi myös irrota prosessilaitteistosta. Geelimäärien muutos sarjojen 1–3 välillä on esitetty taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Geelimäärien muutos sarjojen välillä 250 µm seuloilla.

Vaihe	1	2	3	4	5	6
Muutos sarjasta 1 sarjaan 2	+77 %	+191 %	+214 %	+8 %	+134 %	+142 %
Muutos sarjasta 1 sarjaan 3	0 %	+4 %	+25 %	-42 %	-26 %	-1 %

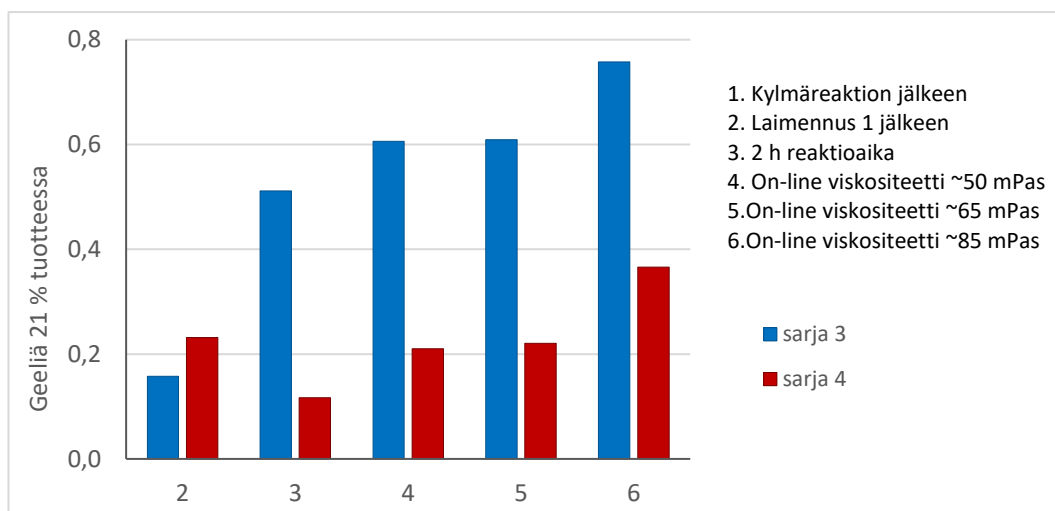
Sarjassa 2 geelimäärät olivat nousseet huomattavasti sarjaan 1 verrattuna. Geeliä oli jo ennen lämmitystä vaiheessa 2 lähes kolminkertainen määrä. Sarjan 2 vaiheissa 3–6 geelimäärä oli keskimäärin 2,2-kertainen sarjaan 1 verrattuna. Sarjasta 1 sarjaan 3 sen sijaan huomattiin geelimäärien laskua. Lämmityksen lopussa vaiheessa 4 geelimäärä oli laskenut 42 %. Voidaan todeta, että pumpun kovempi teho oli luonut turbulenssia lämmönvaihtimen lämmönsiirtopinnoilla, minkä seurauksena geeliä muodostui vähemmän. Sarjaa 2 ei huomioida vertailussa muiden sarjojen kanssa, koska näytteissä oli suuri määrä irronnutta geeliä.

Vaikka sarjassa 3 pumpun käyttö 85 %:n teholla alensi geelimääriä, tämän tehon käyttäminen jatkuvasti ei onnistunut käytössä olevalla prosessilaitteistolla. Kovemilla tehoilla pumpun aiheuttama mekaaninen rasitus oli suurempi, mikä vaikutti esimerkiksi putkiston hitsaussaumojen kestävyteen. Putkistoon päätettiin tilata jousto-osia ja pumpulle kumitassut, jotka helpottaisivat mekaanista rasitusta.

8.2.2 Kierrätyksen vaikutus ennen lämmitystä

Sarjassa 4 tavoitteena oli vähentää korkean lämpötilaeron vaikutusta lämmityksen alussa siten, että reaktioseosta kierrätettiin ensin 5 min kierrätyslinjassa ennen lämmityksen käynnistämistä. Lämmönvaihtimelle saatiin siis virtausta jo ennen lämmitystä, kun kuuma kaukolämpövesi syötettiin lämmönvaihtimeen viiveellä. Lisäksi yritettiin säätää kaukolämmön lämpötilaa alemmaksi. Sääto ei kuitenkaan alentanut kaukolämpöveden lämpötilaa paikallismittarin mukaan. Paikallismittarin luotettavuutta ei ole varmistettu tässä työssä. Kaukolämpölinjojen paikallismittareihin kohdistuu rasitusta suurien lämpötilaerojen vuoksi, minkä vuoksi niiden osoittamiin arvoihin tulee suhtautua varauksella.

Sarjassa 3 tuotereaktorin kierrätyslinjan pumpua käytettiin 85 %:n kapasiteetilla, kunnes lämpötila saavutti 55 °C. Lämmitys aloitettiin kierrätyksen kanssa samanaikaisesti. Sarjassa 4 pumpun teho laskettiin 75 %:iin pumpun mekaanisen rasituksen vähentämiseksi. Tässä sarjassa otettiin käyttöön 5 minuutin reaktioseoksen kierrätys ennen lämmityksen aloittamista. Kuviossa 12 on esitetty skaalatut geelipitoisuudet näissä kahdessa sarjassa.



KUVIO 12. Geelimäärän kehitys sarjoissa 3 ja 4 seulottuna 100 µm seuloilla.

Sarjassa 4 havaittiin geelimäärissä laskua lämmitysvaiheen alusta alkaen verrattuna sarjaan 3. Vaikka lämpimän veden (1) annostelun jälkeen geelimäärä oli suurempi sarjassa 4, olivat geelimäärät tämän sarjan seuraavissa vaiheissa alemmat. Muutos sarjan 3 ja 4 välillä prosentteina on esitetty taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Geelimäärän muutos sarjan 3 ja sarjan 4 välillä 100 µm seuloilla.

Vaihe	2	3	4	5	6
Muutos sarjasta 3 sarjaan 4	+47 %	-77 %	-65 %	-64 %	-52 %

Sarjassa 4 verrattuna sarjaan 3 geelimäärät laskivat vähintään puolella vaiheissa 3–6. Kahden tunnin reaktioajan jälkeen vaiheessa 3 geelimäärä putosi 77 %. Näiden mittaussarjojen perusteella voitiin todeta, että kierrätys ennen lämmitystä vähentää geelin muodostumista, kun virtaus on kovempi lämmönvaihtimella lämmityksen alusta alkaen.

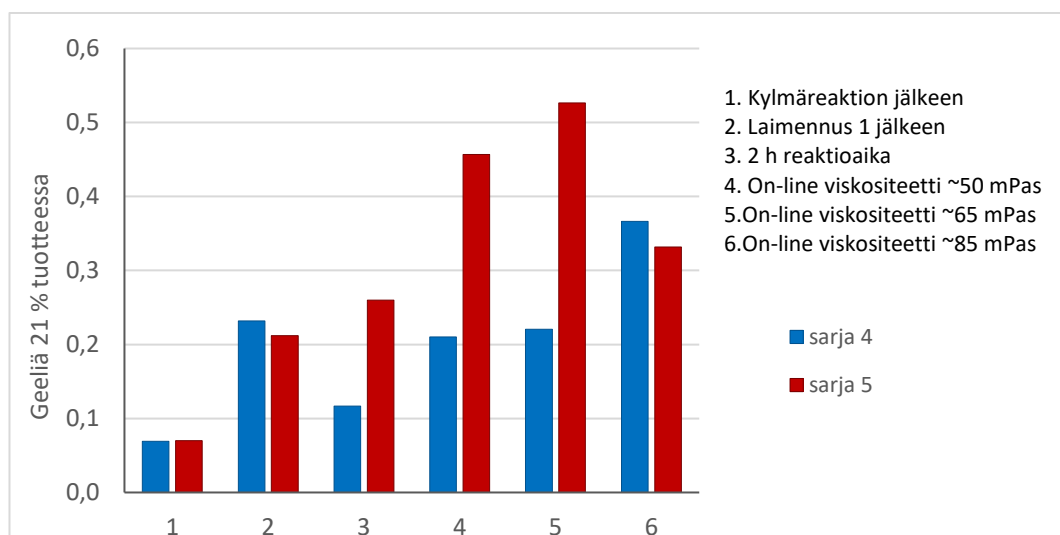
8.2.3 Laimennusveden lämpötilan nosto

Seuraavaan sarjaan 5 haluttiin vähentää suurta lämpötilaeroa lämmönvaihtimella. Tuotereaktorin kierrätyslinjan pumppua ja kierrätystä käytettiin kuten sarjassa 4 eli käytettiin pumpun tehona 75 % ja kierrätettiin reaktioseosta 5 min ennen lämmitystä. Ensimmäinen laimennusvesi (lämmönvesi 1) haluttiin syöttää kuumempuna tuotereaktoriin. Veden syötön lämpötilan asetusarvo asetettiin noin

20 °C korkeammaksi. Kuumen veden syöttö reaktoriin sekoituksen ollessa päällä olisi hellävarainen tapa lämmittää reaktioseosta. Lämpö diffuntoituisi nopeasti eikä seos kohtaisi kuumia lämmönsiirtopintoja kuten lämmönvaihtimella. Kuumempi laimennusvesi lämmittäisi reaktioseoksen kuumemmaksi, mikä pienentäisi lämpötilaeroa lämmityksen aikana lämmönvaihtimella.

Sarjoissa 1–4 reaktioseoksen lämpötila on ollut veden syötön jälkeen 36–38 °C. Sarjassa 5 saavutettiin 40 °C:een lämpötila. Muutos reaktioseoksen lämpötilaan oli odotettua pienempi. Tämä johtui siitä, että käytetyllä veden syöttönopeudella laimennusveden lämmittävän lämmönvaihtimen teho ei riittänyt. Asetetulla veden syöttönopeudella laimennusvesi ei lämmennyt ollenkaan uuteen asetusarvoon. Veden syöttönopeuden alentaminen auttaisi lämpimän veden lämpötilan nostossa, mutta toisaalta tämä hidastaisi ennestään jo pitkiä prosessiaikoja.

Vaikka sarjassa 5 laimennusveden lämmitys ei onnistunut odotetusti, tehtiin siitä geelimääritykset seurannan vuoksi. Sarjojen 4 ja 5 skaalatut geelimääritysten tulokset on esitetty kuviossa 13.



KUVIO 13. Geelimäärän kehitys sarjoissa 4 ja 5 seulottuna 100 µm seuloilla.

Sarjassa 5 odotusten mukaan geelimäärien tulisi olla lähellä sarjan 4 geelimääriä. Geelimäärät pääasiassa olivat kuitenkin edellisiä mittauksia korkeammat. Sarjassa 5 havaittiin geelimäärän lasku vaiheesta 5 vaiheeseen 6, mitä ei ole nähty

muissa mittauksissa 100 µm seuloilla. Prosentuaalinen geelimäärien muutos sarjojen 4 ja 5 välillä on esitetty taulukossa 5.

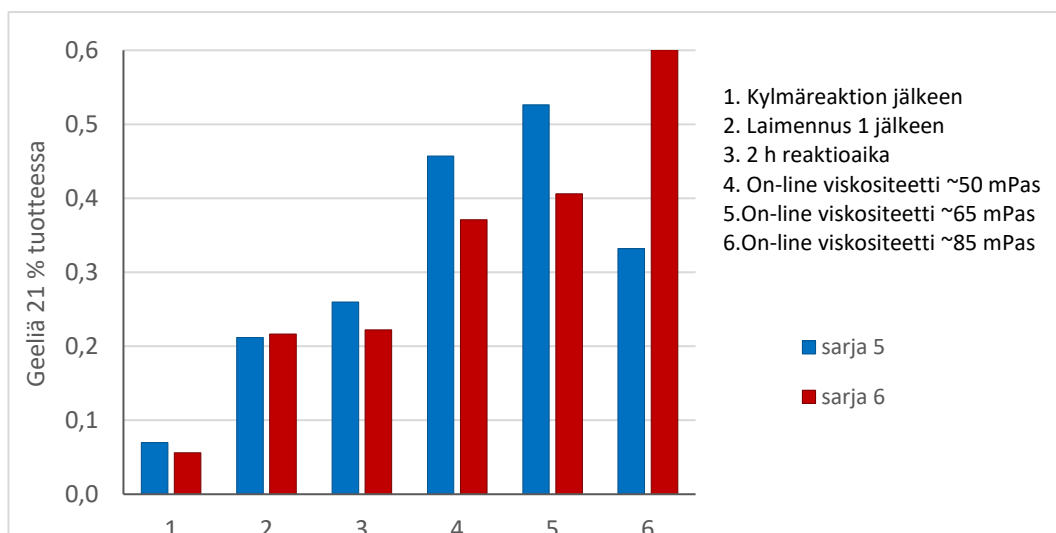
TAULUKKO 5. Geelimäärän muutos sarjan 4 ja 5 välillä 100 µm seuloilla.

Vaihe	1	2	3	4	5	6
Muutos sarjasta 4 sarjaan 5	+1 %	-9 %	+123 %	+117 %	+139 %	-9 %

Sarjassa 5 geelimäärät olivat vaiheissa 3–5 kasvaneet yli puolella. Pumpun tehoihin, kierrätykseen eikä kaukolämmön lämpötilaan oltu tehty muutosta, joten tulosten pitäisi olla lähempänä toisiaan. Osin eroa voisi selittää huojunta tulosten välillä. Sarjojen mittausten välillä oli kulunut kaksi viikkoa, joten laitteistossa saattoi olla jäämiä kuivuneesta tuotteesta. Kasvaneet geelimäärät voisi siis selittää laitteistosta irtoavalla geelillä. Sarjojen vertailtavuutta parantaisi, jos sarjat määritettäisiin mahdollisimman lähekkäin toisiaan, jolloin laitteistoon kertyneen sakan määrä on mahdollisimman samanlainen kuin edellisissä mittauksissa.

8.2.4 Kierrätyksen ja pumpun tehon noston vaikutus

Sarjan 5 jälkeen tuotereaktorin kierrätyspumppulle asennettiin jousto-osat ja kumitassut. Sarjassa 6 nostettiin pumpun tehot jälleen 85 %:iin, kun sarjassa 5 teho oli ollut 75 %. Pumppua käytettiin 85 % teholla, kunnes lämpötila saavuttaa 55 °C, jolloin teho laskettiin 55 %:iin. Reaktioseosta kierrätettiin 5 min ennen lämmitystä kierrätyslinjassa sarjan 5 tapaan. Lämpimän veden syötön asetusarvona käytettiin 63 °C. Sarjan 6 prosessiajossa huomattiin, että laitteisto oli erittäin tukkoinen pitkän tuotantotauon seurauksena. Sarjan 6 panos oli viimeinen, joka ajettiin ennen reaktorin ja erityisesti jäähdyttävän lämmönvaihtimen rikkihappopesua. Sarjojen 5 ja 6 geelimäärät on esitetty kuviossa 14.



KUVIO 14. Geelimäärän kehitys sarjoissa 5 ja 6 seulottuna 100 µm seuloilla.

Geelimäärä sarjassa 6 oli alempi vaiheissa 3–5 kuin sarjassa 5. Näissä sarjoissa geelimäärä oli hyvin tasainen vaiheessa 2, joten geeli muodostui vähemmän lämmityksen alettua. Geelimäärien muutokset sarjojen 5 ja 6 välillä on esitetty taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Geelimäärän muutos sarjojen 5 ja 6 välillä 100 µm seuloilla.

Vaihe	1	2	3	4	5	6
Muutos sarjasta 5 sarjaan 6	-20 %	+2 %	-15 %	-19 %	-23 %	+81 %

Geelimäärät sarjassa 6 olivat noin viidenneksen alemmat vaiheissa 3–5 kuin sarjassa 5. Lisääntynyt turbulenssi pumpun kierrosten noston myötä laski geelimääriä, kuten jo sarjan 3 perusteella todettiin. Geelimäärät alenivat, vaikka laitteiston tukkoisuus vaikutti mittauksiin. Vaiheissa 1–5 geelinäytteissä oli nähtävissä mukana kellertävää sakkaa, joka löytyy eniten jäädyttävästä lämmönvaihtimesta. Esimerkki kellertävästä sakasta näytteessä on esitetty kuvassa 3.



KUVA 3. Kellertävää sakkaa sarjan 6 geelinäytteessä vaiheessa 1.

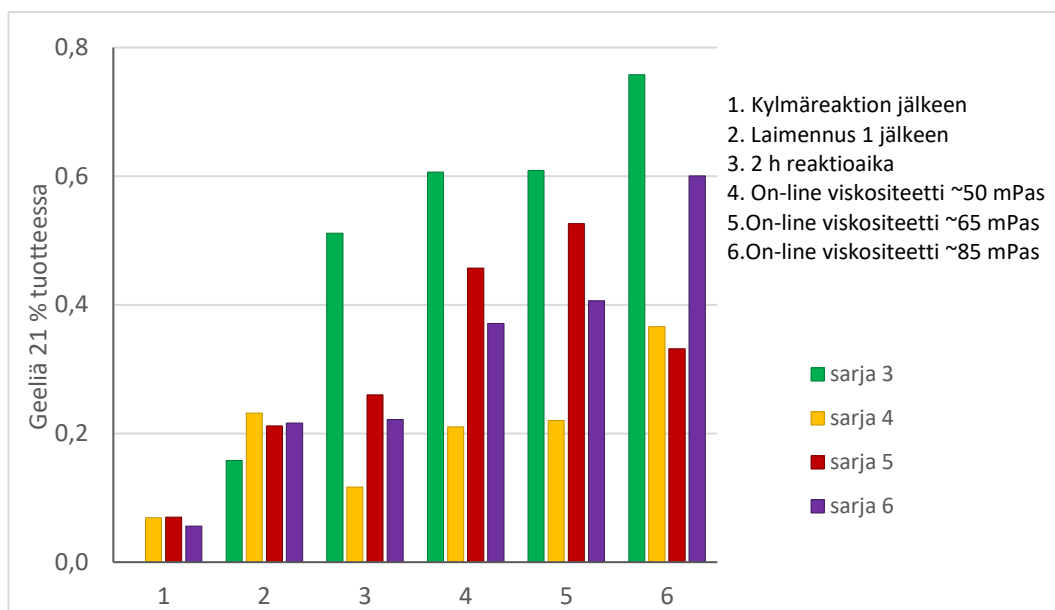
8.2.5 Yhteenveto prosessimuutosten vaikutuksista

Prosessimuutoksia testattiin kuudella mittaussarjalla. Taulukkoon 7 on koottu sarjoissa tehdyt prosessimuutokset.

TAULUKKO 7. Prosessimuutokset mittaussarjoissa.

Mittaussarja	Prosessimuutokset verrattuna alkuperäiseen reseptiin
Sarja 1	Pumppu 70 %
Sarja 2	Pumppu 85 % lämpötilaan 55 °C asti, rikkihappopesun jälkeen
Sarja 3	Pumppu 85 % lämpötilaan 55 °C asti
Sarja 4	Pumppu 75 % lämpötilaan 55 °C asti, kierrätys 5min
Sarja 5	Pumppu 75 % lämpötilaan 55 °C asti, kierrätys 5 min, laimennusveden lämpötilan nosto
Sarja 6	Pumppu 85 % lämpötilaan 55 °C asti, kierrätys 5 min

Kun yksittäistä mittaussarjaa verrataan edelliseen geelimäärät ovat alentuneet, kun pumppua oli käytetty kovemmilla tehoilla ja otettu käyttöön kierrätys ennen lämmitystä. Kuviossa 15 esitetään muutos kaikkien sarjojen välillä seulottuna 100 µm seuloilla.

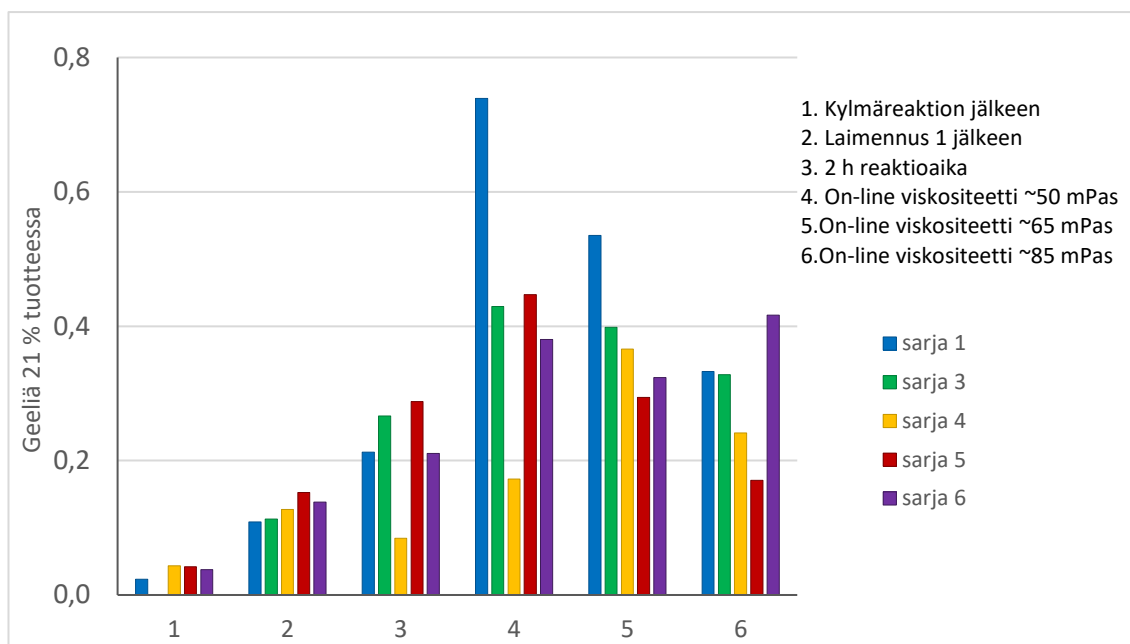


KUVIO 15. Geelimäärän kehitys kaikissa mittaussarjoissa seulottuna 100 µm seuloilla.

Kuvion 15 perusteella geelimäärissä oli päästy alemmaksi. 100 µm seulat otettiin käyttöön sarjassa 2, joiden tulokset hylättiin vertailusta. Parhaassa tapauksessa sarjasta 3 sarjaan 4 geelimäärää saatiin vähennettyä alle puoleen.

Sarjan 4 jälkeen geelimäärissä oli havaittu nousua, mikä ei selity prosessimuutoksien kautta. Mahdollisia syitä kohonneeseen geelimäärään voi olla useita. Yksi syistä on, että geeliä on kahdenlaista: prosessissa muodostuvaa geeliä ja prosessilaitteistosta irtoavaa geeliä. Tukkoisesta laitteistosta irtoaa helpommin geelijäämiä. Lisäksi tukkeutuminen muuttaa virtausreittejä ja saattaa vähentää turbulenssia. Tukkeutuminen voidaan havaita erityisesti jäähdyttävällä lämmönvaihtimella.

Kuviossa 16 on esitetty geelimäärän kehitys 250 µm seuloilla seulottuna. Alhaisimmillaan geelimäärä tuotteessa on ollut sarjassa 5, jossa geelimäärää oli 80 % alempi kuin referenssimittauksissa.



KUVIO 16. Geelimäärän kehitys kaikissa mittaussarjoissa seulottuna 250 μm seuloilla.

Prosessimuutokset valmistuksessa ovat alentaneet geelimääriä. Koska geelimääriin vaikuttaa myös prosessiparametrien lisäksi monet muuttujat, kannattaa johtopäätökset tehdä perättäisten sarjojen perusteella. Tässä työssä tehtyjen perättäisten mittaussarjojen perusteella geelimäärät olivat alhaisimmat, kun pumpua käytetään aluksi 85 %:n kapasiteetilla ja reaktioseosta kierrätettiin 5 min ennen lämmitystä. Mittausten perusteella geelimääriä kannattaa vertailla sarjojen välillä, jotka on mitattu mahdollisimman lähekkäin, jotta laitteistosta irtoava geelimäärä on yhtä suuri näytteissä.

Mittaussarjoissa lämpötilan seuranta tulisi parantaa. Reaktioseoksen lämpötila reaktorissa ja lämmönvaihtimen jälkeen ovat Valmet DNA -järjestelmässä. Sen sijaan kaukolämmön lämpötilaa ei löydy automaatiojärjestelmästä. Kaukolämpölinjassa on paikallismittareita, joihin kohdistuu suurta lämpörasitusta vaihtelevan lämpötilan vuoksi. Osa mittareista voi jopa pyöriä paikallaan. Lämmönvaihtimelle tuleva paikallismittari ei pyörinyt käsin koitettaessa. Paikallismittarin mukaan lämpötilaero lämmönvaihtimella oli mittauksissa liian korkea. Paikallismittarin lukema tulisi varmentaa toisenlaisella lämpötilamittauksella, jotta sen perusteella voidaan tehdä luotettavia johtopäätöksiä.

9 KEHITYSEHDOTUKSET

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin PAE-geelin määrän määrittämistä ja sen muodostumista Kemira Chemicals Oy:n Äetsän märkälujatehtaalla. Tutkimusaiheena PAE-geelit ovat laaja. Tässä luvussa annetaan kehitysehdotuksia jatkoa varten.

Turbulenssin lisääminen vähensi geelin muodostumista. Turbulenssia luotiin käyttämällä kierrätyspumppua kovemmilla tehoilla. Tämä aiheutti mekaanista rasitusta saumoihin putkistossa ja sen kannakkeissa. Lisäämällä pumpulle kumitassut ja putkistoon jousto-osat saatiin rasitusta alennettua. Online-viskositeettimittaus sen sijaan ei pysynyt kovemman virtauksen mukana ja näytti todellista korkeampia lukemia. Online-viskositeettimittauksen voisi kalibroida uudelleen tai viskositeettimittauksen voisi rakentaa uudelleen siten, että pumpun kierroksia ei tarvitse pudottaa lämmityksen ollessa yhä käynnissä.

Suurimmat lämpötilaerot tuotteen ja lämmönsiirtopinnan välillä ovat lämmittävässä levylämmönvaihtimessa tuotereaktorin kierrätyslinjassa, mikä edistää geelin muodostumista. Siitä huolimatta lämpötilan seuranta lämmönvaihtimella ei ole riittävää. Yksi tärkeimmistä asioista geelitutkimuksen kannalta onkin parantaa kaukolämmön lämpötilojen seuranta. Kaukolämpölinjaan tulisi asentaa luotettavat mittarit, jotka mieluusti olisivat yhdistetty Valmet DNA -järjestelmään.

Lämpötilaeroa lämmönvaihtimella voi pienentää asentamalla lämpimän veden annostelulinjaan isompi ja tehokkaampi lämmönvaihdin. Tällöin lämmin vesi olisi kuumempaa ja reaktioseoksesta saataisiin lämpimämpää. Seos saavuttaisi lämmönvaihtimen lämpimämpänä, jolloin lämpötilaero olisi pienempi. Lisäksi tämä lyhentäisi panosaikaa, kun lämmitysaika kierrätyksen aikana lyhenee. Muutostöiden kannalta uusi lämmönvaihdin on melko edullinen ja helposti asennettava vaihtoehto prosessin parantamiseksi.

Toinen tapa alentaa lämpötilaeroa on säädellä lämmönvaihtimelle tulevan kaukolämmön lämpötilaa. Tämä ei ole yhtä yksinkertainen toteuttaa kuin lämmönvaihtimen vaihto. Kaukolämpölinjaan tulisi tehdä muutoksia, jotta kaukolämmön

lämpötilaa voisi muuttaa märkälujatehtaalla. Sääto kannattaisi automatisoida niin, että lämpötilaero lämmönvaihtimella olisi vakio lämmityksen aikana. Tällainen sääto hidastaisi lämmitystä ja lisäisi prosessiaikaa mahdollisesti useilla tunneilla.

Lämpötilaeron alentamiseksi lämpimän veden annostelulinjan lämmönvaihtimen vaihto on yksinkertainen ja helppo tapa verrattuna kaukolämpöveden säädön rakentamiseen. Lisäksi tämä on prosessiajan kannalta suotuisampi ratkaisu. Geelitutkimukset tulisi tehdä yhden muutoksen jälkeen, minkä jälkeen voidaan määrittää, onko toinen muutos investointina kannattava ja tarpeellinen.

Uuden muodostuvan geelin lisäksi geeliä voi irrota prosessilaitteistosta edellisten erien jäljiltä. Geeliä irtoaa etenkin pitkien tuotantotaukojen yhteydessä. Ennen tuotantotaukoja voitaisiin tehostaa prosessilaitteiston pesua. Jatkoimenpiteenä voisi selvittää, että saadaanko pesua tehostettua riittävästi pelkällä vedellä vai tuleeko tehdä rikkihappopesuja.

Eri PAE-valmistuserien geelin määrän mittauksiin liittyy epävarmuus, koska geeliä on kahta tyyppiä. Jatkossa tulisi kiinnittää huomiota laitteiston puhtauteen. Mitä samankaltaisempi on laitteiston puhtaus mittausten välillä, sitä paremmin tulokset ovat vertailukelpoisia.

Geelikartoitus tehtiin PA21-tuotteen valmistusprosessista. Geelitutkimukset voisi laajentaa PA25-tuotteeseen. Kun tunnetaan geelitasot molemmissa tuotteissa, voidaan muutosdataa kerätä kumman tahansa tuotteen avulla, jolloin mittausten ajoittaminen ja suunnitteleminen helpottuu.

10 POHDINTA

Geelin määrän hallinta on tärkeää, koska muodostuva geeli voi aiheuttaa tuotteen loppukäyttäjällä laatuongelmia, kuten reikiä tai viiruja. Tämän vuoksi haluttiin tutkia geelin muodostumista PAE-prosessissa. Tässä työssä oli kaksi päätavoitetta. Ensimmäinen tavoite oli optimoida geelin eristys- ja määritysmenetelmä. Toinen tavoite oli tutkia geelimääriä prosessissa optimoitua menetelmää käyttäen.

Geelin eristys- ja määritysmenetelmän optimoinnissa kehitettiin menetelmä, joka on nopea ja yksinkertainen sekä riittävän tarkka geelipitoisuuksien luotettavaan määritykseen. Geeli määritetään sellaisenaan kosteana geelinä. Menetelmässä geeli seulotaan 100 µm laboratorioseulalle. Geelinäyte pestään ja irrallista vettä pyyhitään varovasti seulan reunoilta. Irrallisen veden kuivausta jatketaan pitämällä näytteitä 40 min lämpökaapissa ilman lämmitystä puhalluksella. Tämän jälkeen näytteet punnitaan ja lasketaan geelipitoisuus.

Uutta PAE-geeliä muodostuu valmistusprosessia, mutta myös edellisistä erissä muodostunutta geeliä voi irrota prosessilaitteistosta. Valmistuksessa geeliä muodostuu eniten tuotereaktorissa lämmityksen aikana. Lämmitys luo varauksia, joiden kautta polymeeriketjut krosslinkkautuvat. Irtoavaa geeliä havaitaan erityisesti tuotantotaukojen jälkeen laitteiston kuivahtaessa.

PA21-tuotteen geelipitoisuus aleni 80 % 250 µm seuloilla verrattuna referenssimittauksiin. 100 µm seulat otettiin käyttöön ensimmäisten prosessimuutosten jälkeen. Vertailussa saatiin korkein geelimäärä 100 µm seuloilla, kun pumppua käytettiin 85 %:n teholla ja lämmitys aloitettiin yhtä aikaa kierrätyksen kanssa. Geelimäärä laski parhaissa tuloksissa 50 %. Paras tulos saavutettiin, kun pumpun kapasiteetti oli 75 % ja reaktioseosta kierrätettiin 5 min ennen lämmitystä. Geelin muodostumisen vähentämiseksi tehokkaimmat keinot olivat siis pumpun tehon nosto ja reaktioseoksen kierrätys ennen lämmitystä.

Tutkimustyötä geelin muodostuksen selvittämiseksi tulisi vielä jatkaa. Tehtyjen kokeiden ja niistä saatujen havaintojen perusteella annettiin kehitysehdotuksia jatkoa varten. Kehitysehdotusten perusteella yritys voi päättää investoinneista, joiden avulla geelipitoisuutta saadaan edelleen alennettua.

LÄHTEET

Aittaaja, S. & Laine, L. n.d. Rakenne. Luettu 18.2.2020.
<https://www.mv.helsinki.fi/home/saittooj/aloitus.htm>

Bajpai, P. 2015. Pulp and Paper Industry. Elsevier.

Cross-linking. 2019. Luettu 18.2.2020.
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_ChemPRIME_\(Moore_et_al.\)/08Properties_of_Organic_Compounds_.../8.25%3A_Cross-Linking](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_ChemPRIME_(Moore_et_al.)/08Properties_of_Organic_Compounds_.../8.25%3A_Cross-Linking)

Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. 2009. Pulp and Paper Chemistry and Technology. Volume 4. De Gruyter.

Filterit Oy. 2019a. Pussisuodattimet. Luettu 5.2.2020.
<https://filterit.fi/tuote-osasto/pussisuodattimet/>

Filterit Oy. 2019b. Itsepuhdistuvat suodattimet. Luettu 5.2.2020.
<https://filterit.fi/tuote-osasto/itsepuhdistuvat-suodattimet/>

Fried, J. R. 1995. Polymer Science and Technology. Upper Saddle River (N.J.): Prentice Hall.

Hagiopol, C., & Johnston, J. W. 2011. Chemistry of Modern Papermaking, CRC Press.

Karppi, A. 2020a. Impact of shaking to gel content of PAE. Tutkimusraportti.

Karppi, A. Principal Scientist, Polymer Chemistries. 2020b.15.1.2020. Haastattelu.

Kemira konserni. 2019. Luettu 13.1.2019
<https://www.kemira.com/fi/konserni/>

KnowPap versio 21.0. 2020. AEL / Proledge Oy. Massaliimat. Luettu 18.1.2020
http://www.knowpap.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/raw_materials/4_fillers/9_internal_sizes/frame.htm. Saatavilla rajoitetusti.

Koltzenburg, S., Maskos, M. & Nuyken, O. 2017. Polymer Chemistry. Berliini: Springer.

Maavuori, J. Myyntipäällikkö, Filterit Oy. 2020. 4.2.2.2020. Haastattelu.

Odian, G.G. 2004. Principles of Polymerization. 4. painos. Hoboken, N.J: Wiley.

Pal, K. & Banerjee, I. 2018. Polymeric Gels - Characterization, Properties and Biomedical Applications. Elsevier.

Pihkala, J. 2011. Prosessitekniikka: prosessiteollisuuden yksikkö- ja tuotantoprosessit. Helsinki: Opetushallitus.

Slomkowski, S., Alemán, J., Gilbert, R., et al. 2011. Pure and Applied Chemistry: Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). Berliini: Walter De Gruyter GmbH.

SPX Flow Technology. n.d. DW Series: Positive Displacement Pumps. Tuotesite. Luettu 11.2.2020

<https://www.sks-online.com/wp-content/uploads/2015/11/Datasheet-DW.pdf>

Suomen Automaatioseura ry. 2007. Automaatiosuunnittelun prosessimalli – Yhteiset käsitteet verkottuneen suunnittelun perusteena. Verkkojulkaisu. Luettu 21.2.2020.

https://www.automaatioseura.fi/site/assets/files/1367/automaatiosuunnittelun_prosessimalli.pdf

Tervetuloa Äetsään -yleisesitys. 2020. Kemira Chemicals Oy. PowerPoint-esitys. Päivitetty 6.2.2020.

Thorn, I, & Au, C. O. 2009. Applications of Wet-End Paper Chemistry. Dordrecht: Springer.

Zhang, J., Hy, Y. & Li, Y. 2018. Gel Chemistry. Singapore: Springer.