



KUITU-MOD

– Puukuidun tehokkaat teolliset
modifiointimenetelmät

Riku Kopra (toim.)



Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu

Riku Kopra (toim.)

KUITU-MOD

– Puukuidun tehokkaat teolliset
modifiointimenetelmät



XAMK KEHITTÄÄ 138

KAAKKOIS-SUOMEN AMMATTIKORKEAKOULU
MIKKELI 2021

© Tekijät ja Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu

Kannen kuva: Marko Rasi

Taitto ja paino: Grano Oy

ISBN: 978-952-344-314-3 (nid.)

ISBN: 978-952-344-315-0 (PDF)

ISSN: 2489-2467 (nid.)

ISSN: 2489-3102 (verkkojulkaisu)

julkaisut@xamk.fi

LUKIJALLE

KUITU-MOD – Puukuidun tehokkaat teolliset modifointimenetelmät -hanke toteutettiin Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Metsä, ympäristö ja energia vahvuusallalla Savonlinnan Kuitulaboratoriossa. Hankkeen rinnalla oli myös yksivuotinen KUITU-MOD–LAITE – Selluloosan modifoinnin tutkimusympäristö hanke tukemassa kyseistä sovellusprojektia. Hanketta rahoittivat Etelä-Savon maakuntaliitto Euroopan unionin aluekehitysrahastosta (EAKR 2014–2020), Andritz Oy, Janesko Oy (myöhemmin Vaisala Oy), Pixact Oy ja XAMK. Hankkeen virallinen hankenumero on A75059, EURA 2014/7230/09 02 01 ja laiteprojektin A75196.

KUITU-MOD-hankkeen toteutusaika oli 1.1.2019–31.12.2020. Hankkeen projektipäällikkönä työskenteli TkT Riku Kopra. Lisäksi työntekijöinä olivat TkT Jari Käyhkö, FT Marko Rasi, AMK-insinööri Antti Pappinen ja laborantti Anu Pihlajaniemi. Hankkeen vastuullisena johtajana toimi tutkimusjohtaja, FT Lasse Pulkkinen.

Hanketyön etenemistä ohjasi ja valvoi ohjausryhmä, jonka jäseniä olivat Kari Peltonen (Andritz Oy), Kari Vanhatalo (Andritz Oy), Simo Karjalainen (Andritz Oy), Hannu Eloranta (Pixact Oy), Juha Jääskeläinen (Janesko Oy), Keijo Pyörälä (Janesko Oy), Riku Kopra (Xamk/Kuitulaboratorio), Lasse Pulkkinen (Xamk), Jari Käyhkö (Xamk/Kuitulaboratorio), Marko Rasi (Xamk/Kuitulaboratorio) ja Tapio Tirri (Xamk/Kuitulaboratorio). Hankkeen ohjausryhmän kokouksiin on rahoittajan edustajana osallistunut Jyrki Kuva Etelä-Savon maakuntaliitosta.

Tekijät kiittävät hankkeen rahoittajia kehittämistyön mahdollistamisesta sekä hankkeen sisäisten työryhmien jäseniä ja hankkeeseen osallistuneita yrittäjiä aktiivisesta ja kehitysmuuntoisesta osallistumisesta hanketyöhön.

Savonlinnassa 23.12.2020

Tekijät

TEKIJÄT

RIKU KOPRA, TkT, TKI-asiantuntija, projektipäällikkö

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

JARI KÄYHKÖ, TkT, TKI-asiantuntija

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

MARKO RASI, FT, TKI-asiantuntija

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

ANTTI PAPPINEN, AMK-insinööri, projektitutkija

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu, Metsä, ympäristö ja energia -vahvuusala

SISÄLLYS

LUKIJALLE.....	3
TEKIJÄT	4
PUUKUIDUN TEHOKKAAT TEOLLISET MODIFIOINTIMENETELMÄT – JOHDANTOA AIHEESEEN	6
Riku Kopra	
HAPPIVAIHEEN JA SITÄ YMPÄRÖIVÄN PESUN TUTKIMUKSET	9
Jari Käyhkö & Antti Pappinen & Riku Kopra	
OTSONIVALKAISUKOEYMPÄRISTÖN KEHITYS, TUTKIMUS JA UUDET SOVELLUKSET.....	20
Marko Rasi & Riku Kopra	
MIKROKITEISEN SELLULOOSAN VALKAISU.....	27
Riku Kopra & Antti Pappinen	
SELLULOOSAN MODIFIOINNIN TUTKIMUSYMPÄRISTÖ	33
Riku Kopra	

PUUKUIDUN TEHOKKAAT TEOLLISET MODIFIOINTI- MENETELMÄT – JOHDANTOA AIHEESEEN

Riku Kopra

KUITU-MOD-sovellus-projektin tavoitteena on kehittää tehokkaita prosessitapoja puukuidun valmistusprosessin tehostamiseksi biotuotetehtaissa sekä kehittää korkeasakeusprosessia selluloosan modifioinniksi lisäarvotuotteiksi. **Toimenpiteinä** tehdään uusiin mittauksiin ja prosessidatan analyysiin liittyvää tehdastason tutkimusta biotuotetehtaan **happidelignifoinnin tehostamiseksi**, kehitetään ja laajennetaan tutkimustoimintaa **otsonin käyttämiseksi selluloosan muokkaamiseksi** kansallisen innovaatioverkoston tarpeisiin sekä käynnistetään **selluloosan korkeasakeusmodifioinnin** laboratoriotason tutkimus ja kehitystoiminta Xamk Kuitulaboratoriossa. Edellä mainittuja toimenpiteitä tukemassa rinnalla oli KUITUMOD-LAITE – Selluloosan modifioinnin tutkimusympäristö -hanke.

Happidelignifoinnin tehostaminen -työpaketissa tavoitteena on luoda edellytyksiä kasvat-
taa kappareduktiota happivaiheessa pääasiassa selvittämällä, kuinka prosessia optimoimalla
ja käyttämällä erilaisia apuaineita happidelignifoinnin haitallisia vaikutuksia saantoon ja
laatuun pystytään estämään. Samalla tuotetaan uutta tietoa happivaiheen toiminnasta,
tähän liittyvistä perusilmiöistä sekä edistetään uusien on-line-mittausten käyttöönottoa
prosessin seurannassa ja säädössä. Samalla seurataan happivaihetta ympäröivän pesun
toimintaa ja sekä pesun onnistumisen vaikutusta itse happivaiheeseen, että toisaalta hapen
ja ilman vaikutusta pesuun. Tämä toteutetaan happivaiheen pesun ympärille rakennetulla
kattavalla on-line-mittausjärjestelyllä.

1990-luvun lopulla otsonivalkaisu teki ensimmäistä tuloa selluteollisuuteen, ja sen yhtenä
etuna olivat ympäristöasiat pohjautuen kloorittomuuteen ja kierrätettävyyteen. Tällöin
kuitenkin otsonointilaitteistot sekä otsonin sekoitustekniikka massaan eivät olleet tar-
peeksi kehittyneitä ja täten muun muassa energiankulutus oli liian suurta. Valkaisun
lisäksi otsonia käytetään viskositeetin säätöön liukosellun valmistuksessa. Viime vuosina
liukosellun valmistuskapasiteetin lisääntyminen sekä otsonointilaitteistojen ja sekoitustek-
niikan kehittyminen ovat herättäneet uutta kiinnostusta otsonivalkaisua kohtaan. Otsonin
sekoituksessa on vielä kuitenkin paljon kehityspotentiaalia energiankulutuksen osalta.
Otsonille voisi löytyä myös uusia suuren mittakaavan käyttökohteita esimerkiksi uusien

kuitupohjaisten biotuotteiden valmistuksessa tarvittavaan selluloosan moolimassan säätöön. Kuitulaboratoriolla on joitakin vuosia jo tutkittu otsonin sekoitusta. Tällä hetkellä pystymme tuottamaan otsonia ja lisäämään sitä tehdasmittakaavaiseen pilot-loopistoon. Yhteistyö laite- ja kemikaalitoimittajien kanssa on luonut meille ainutlaatuisen mahdollisuuden tutkia otsonointia ja sen vaikutuksia valkaistavuuteen ja kuidun ominaisuuksiin. Kuitulaboratoriolla on hyvä perusvalmius otsonisekoitustutkimuksiin, ja koetoimintakin on jo hyvässä vauhdissa. Hankkeen **otsonikoeympäristön kehittäminen -työpaketissa** luodaan teoreettinen pohja hyödynnettäväksi otsonin sekoitustekniikan kehittämiseksi ja päivitetään Kuitulaboratorion otsonikoeympäristö palvelemaan paremmin otsonivaiheeseen liittyviä tutkimustarpeita laitteistojen rakenteiden sekä mittaustarpeiden osalta. Lisäksi laitteistoja kehitetään niin, että Kuitulaboratoriolla voidaan tuottaa pilot-mittakaavassa otsonoituja materiaaleja käytettäväksi erilaisiin uusien biomateriaalien kehityshankkeisiin.

Puusta eroteltava selluloosa on maailman yleisin biopolymeeri. Selluloosa on uusiutuvaa ja biohajoavaa. Ilman jatkokäsittelyä selluloosan haittana on, että se ei ole termoplastinen. Selluloosan modifioinnilla on kuitenkin saavutettavissa ominaisuuksia, joita ei ole helposti saavutettavissa synteettisillä materiaaleilla. Haasteena ovat selluloosan huono liukenevuus ja jatkoprosessoinnin tehokkuus verrattuna kilpailevien materiaalien valmistamisen kustannustehokkuuteen. Jos selluloosan modifioinnin prosessitehokkuutta onnistutaan parantamaan, voi se avata erittäin merkittäviä uusia sovellusmahdollisuuksia puusta jalostettavalle materiaalille. **Korkeasakeusmodifointi-työpaketissa** tutkitaan erilaisen selluloosalaatujen prosessointia lisäarvotuotteiksi korkeasakeusprosessissa. Selluloosan kemialliset jatkojalosteet ovat kasvavan mielenkiinnon kohteina korvattaessa öljypohjaisia materiaaleja ja etsittäessä uusia korkean lisäarvon käyttösovelluksia suomalaiselle puukuidulle. Prosessoitavat materiaalit voivat olla esimerkiksi perinteistä puukuitumassaa, liukoselluloosaa tai Xamkin yhteistyössä Aalto-yliopiston kanssa valmistamaa mikrokiteistä AaltoCell™-mikrosellua. Suursakeusprosessoinnin kehittäminen mahdollistaa tehokkaiden valmistuskonseptien kehittämisen ja uusien tuotekonseptien testaamisen. Tässä hankkeessa keskityttiin suursakeuslaitteiston kehityksen lisäksi AaltoCell™-mikrosellun modifointiin eri valkaisukemikaaleilla.

Työvaiheet toteutuivat laajasti, ja muun muassa happivaihe ja pesu -osiossa toteutettiin maailman mittakaavassa ainutlaatuinen mittaussympäristö, joka mahdollisti kaasujen käyttäytymisen ja vaikutusten karakterisoinnin eräällä kuitulinjalla. Lisäksi tehtiin kattavasti laboratoriotutkimusta ilmiöiden selvittämiseksi ja saamaan laboratoriolaitteet paremmin vastaamaan teollisia laitteita. Otsoni-osiossa kehitettiin Kuitulaboratorion koeloopisto vastaamaan nykyajan vaatimuksia. Nyt pystytään itse tuottamaan otsonia korkeassa pitoisuudessa ja kierrättämään sitä pilot-mittakaavan laitteistossa sekä pienmittakaavan Mark-mikserillä. Lisäksi ymmärrys otsonin sekoittamisesta laitteilla kasvoi. Korkeasakeus-työpaketissa laboratoriokeolaitteisto päivitettiin ja sillä saatiin testattua sellusta happohydrolyysillä valmistetun mikrokiteisen selluloosan modifointia eri valkaisukemikaaleilla. Kemikaaleille

löydettiin annoksia, joilla voidaan happohydrolyysissa tummentunut MCC valkaista silmälle riittävän vaalealle tasolle, joka on tärkeää muun muassa elintarvike- ja lääketeollisuuden tuotteissa. Kyseessä olevan toiminnan ja tutkimusten myötä muun muassa tehtiin seuraavaa: Uusia mittausteknologioita otettiin käyttöön, niitä hyödynnettiin käytännössä ja luotiin pohjaa uusien jatkuvatoimisten mittausten kehittämiseksi. Mittauksia olivat muun muassa kuplakokojakauman mittaaminen, kaasusuuden Echowise-mittaus, uusi sähkökemiallinen kaasusuuden mittaaminen, kuiva-aineen mittaaminen refraktometrillä sekä näytteenottoon perustuvan kaasusuuden sekä molekyylikoostumuksen mittaaminen.

Merkittävää uutta tietoa saatiin kaasujen käyttäytymisestä ja vaikutuksista kuitulinjan happidelignifointi- sekä pesuvaiheissa sekä tehdas- että laboratoriokokeiden pohjalta.

Yhteistyössä Mainen yliopiston kanssa kehitettiin happivaiheen fysikaalista mallinnusta lisäämällä tähän happidispersion kuplakokoon perustuva hapen aineensiirtokertoimen laskenta.

Kehitettiin Kuitulaboratoriolle maailmanmittakaavassa ainutlaatuinen otsonitutkimuksen koeympäristö, toteutettiin muun muassa moolimassasäätökokeita ja kehitettiin otsonisekoitustekniikkaa.

Tutkittiin MCC:n modifointia kloorivapailla valkaisukemikaaleilla ja löydettiin sopivia annoksia, joita voitaisiin käyttää teollisen mittakaavan tuotantolaitoksissa. Lisätutkimusta kuitenkin asiasta tarvitaan.

HAPPIVAIHEEN JA SITÄ YMPÄRÖIVÄN PESUN TUTKIMUKSET

Jari Käyhkö & Antti Pappinen & Riku Kopra

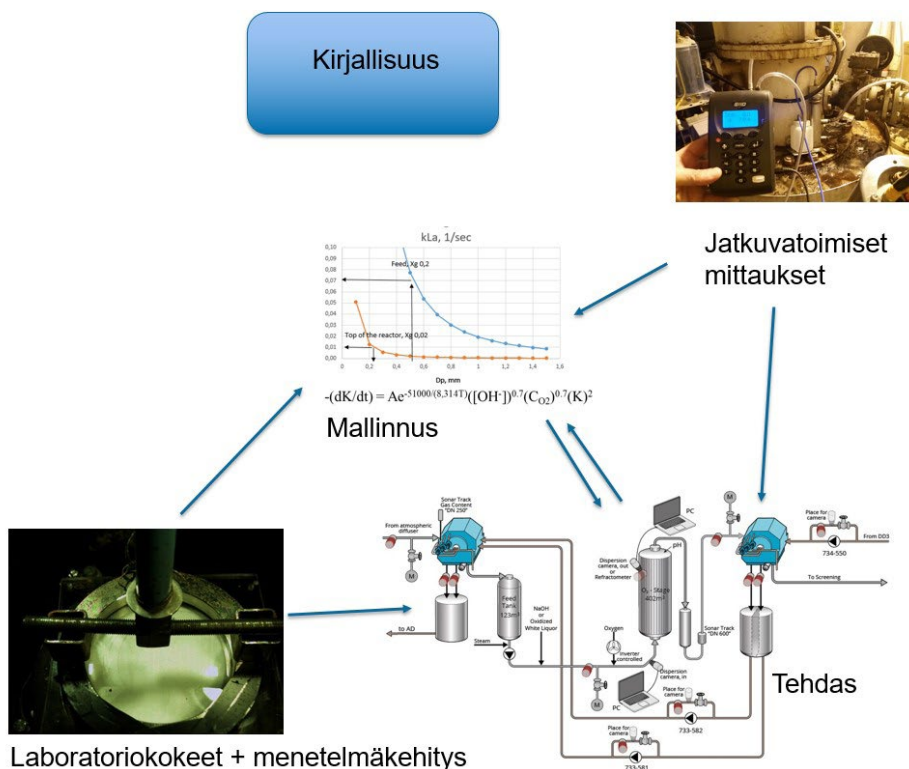
TAUSTAA

Nykyaikaisilla sellutehtailla poistetaan kuitulinjalla massasta ligniiniä keiton lisäksi happidelignifoinnissa ja myöhemmin vielä myös eri valkaisuvaiheissa. Jäännösligniinin poisto happivalkaisussa käyttämällä happea alkalisisissa olosuhteissa sopivassa lämpötilassa tapahtuu selektiivisemmin ja hellävaraisemmin kuin keitossa, ja täten massan saanto pysyy korkeampana ja kuitu ehjempänä. Kuitulaboratoriolla on tutkittu happivaiheen ympäristössä kaasujen, pääsääntöisesti hapen ja ilman sekä liuenneen aineen käyttäytymistä itse happi-reaktorissa että myös sitä edeltävässä ja seuraavassa pesulaitteessa.

Aiemmissa projekteissa on saatu uusilla kuvantavilla kameratekniikkaan perustuvilla mittauksilla uutta tietoa hapen ja liuenneen aineen käyttäytymisestä ja vaikutuksista happivaiheen toimintaan ja ligniinin poistoon (kappareduktio) [1–10]. Olennainen uusi kehitetty menetelmä on happidispersion kuplakokojakauman on-line-mittaus, joka mahdollistaa hapen aineensiirron kvantifoinnin ja siten aiempaa huomattavasti syvällisemmän prosessin toiminnan ymmärtämisen. Näiden uusien on-line-mittausten käytöllä prosessin seurannassa ja säädössä näyttäisi olevan mahdollista optimoida jatkuvatoimisesti happivaiheiden ja näihin kiinteästi liittyvien pesuvaiheiden toimintaa, mikä antaa mahdollisuuden nostaa tehtaiden happivaiheiden kappareduktiota huomattavasti.

Tällä on merkittävä vaikutus tehtaan kannattavuuteen ja ympäristömyönteisyyteen, sillä tällöin muun muassa suurempi osa puusta liuotetuista aineista kulkeutuu polttoon ja energiantuotantoon eikä jäteveden puhdistukseen. Laajentamalla happivaiheen toiminta-aluetta tehtaalla on myös parempi mahdollisuus optimoida suhteellisia ligniinin poisto-osuuksia keitossa, happivaiheessa ja valkaisussa, jolloin voidaan saavuttaa parannuksia saannossa, kuitujen laadussa, kemikaalien kulutuksessa, energiantuotannossa sekä jäteveden käsittelyssä. Vaikutukset voivat olla hyvin merkittäviä, ja esimerkiksi jo 0,1 prosentin saantolisäyksellä on satojentuhansien eurojen vaikutus sellutehtaan kannattavuuteen vuositasolla. Energia-tehokkuuden kautta projekti toteuttaa vähähiilisyystavoitetta.

Kuvassa 1 on esitetty työn rakenne pääkohtineen: kirjallisuusselvitykset, laboratoriokokeet Mark-reaktorilla sekä laboratoriokoelaitteiden kehitys, happivaiheen mallinnustutkimukset, tehdastutkimukset ja tehdasdatan käsittely sekä kaasun on-line-mittauksen kehitys.

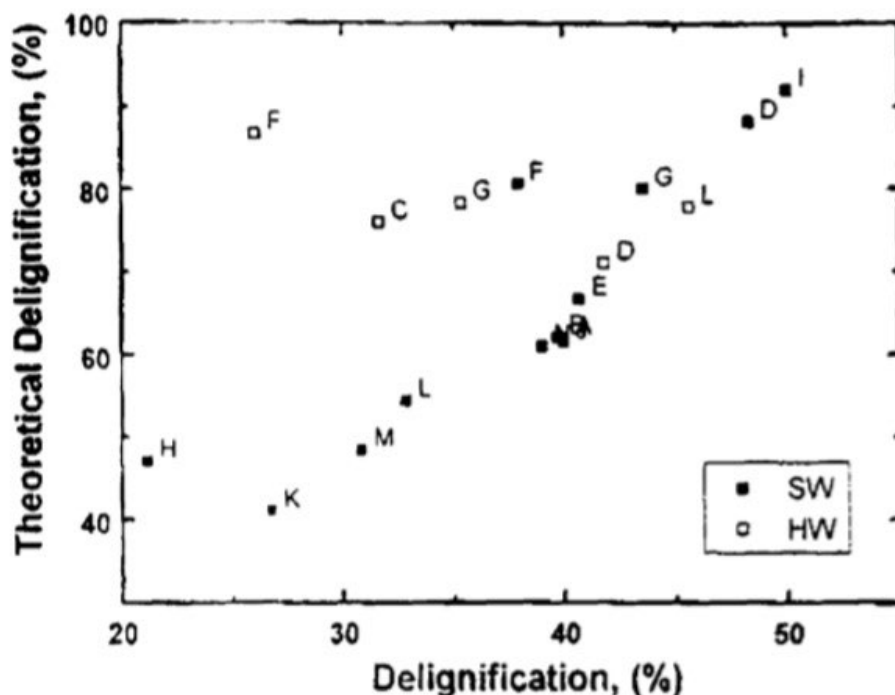


KUVA 1. Tutkimuksen pääkohdat pääpiirteittäin.

TULOKSET

KIRJALLISUUS

Tiivistetysti voidaan sanoa, että kirjallisuuden mukaan teolliset happireaktorit toimivat 20–80 prosentin teholla verrattuna teoreettiseen maksimiin / laboratorioreaktoriin. Yhtenä syynä on heikko hapen aineensiirto. Krothapallin (2004) tutkimuksen mukaan keskimäärin 20 prosenttia olisi mahdollista parantaa tehokkuutta useimmissa tapauksissa. Kuvassa 2 on esitetty 15 kuitulinjalla delignifointitehokkuus verrattuna teoreettiseen arvoon. Viisi niistä on lehtipuulinjoja, kuten oma tutkimustehtämmekin. Kolme kuvan lehtipuulinjoista ovat tutkimuksen tehottomimpia, joten sekin indikoi, että lehtipuulinjoilla hapen dispergoituminen on heikompaa.



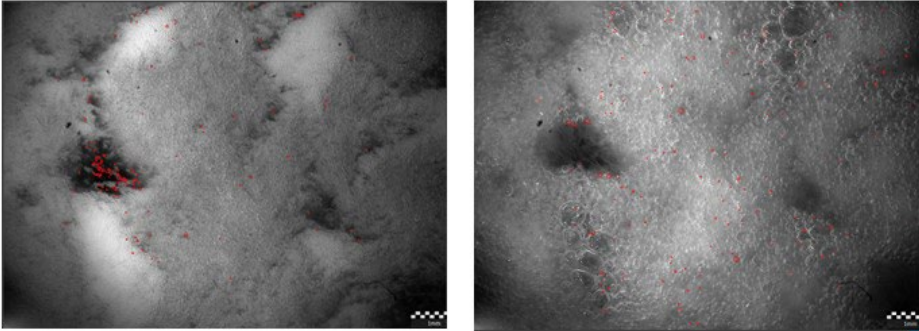
KUVA 2. Happidelignifiointin tehokkuus verrattuna teoreettiseen arvoon 15:llä eri sellutehtaalla (Krothapalli 2014).

Tärkeimpiä lähteitä:

- Krothapalli, Deep, 2004. Gas-liquid Mass Transfer in Oxygen Delignification Systems. Electronic Theses and Dissertations. <http://digitalcommons.library.umaine.edu/etd/888>
- Bennington, C.P.J, and Pineault, I., 1999. Mass Transfer in Oxygen Delignification Systems: Mill Survey Results, Analysis and Interpretation, Pulp Paper Canada, 100(12):123-131.
- Heiningen, A., Krothapalli, D., Genco, J., Justason, A., 2003. A chemical reactor analysis of industrial oxygen delignification. Pulp and Paper Canada 104(12):96-101
- Heiningen, A., State of knowledge of oxygen delignification, 2017. Proc of 8th Int colloquium on eucalyptus pulp (8th ICEP), Chile.
- Mullen. T., 2015. The potential impact of unoxidized and thiosulphate oxidized white liquor use on oxygen delignification performance, Proc of Tappi PEERS conf., Atlanta, USA.
- Mullen. T., 2016. Using white liquor as the alkali source in oxygen delignification. Tappi Journal vol.15, no 9.
- Wilke, C., 2018. The impact of dissolved matter on fiberline processes, doctoral thesis, Karlstad university.
- Wilson, R., 2016. The role of defoamer in brown stock washing, Proc of 2016 PEERS conference.

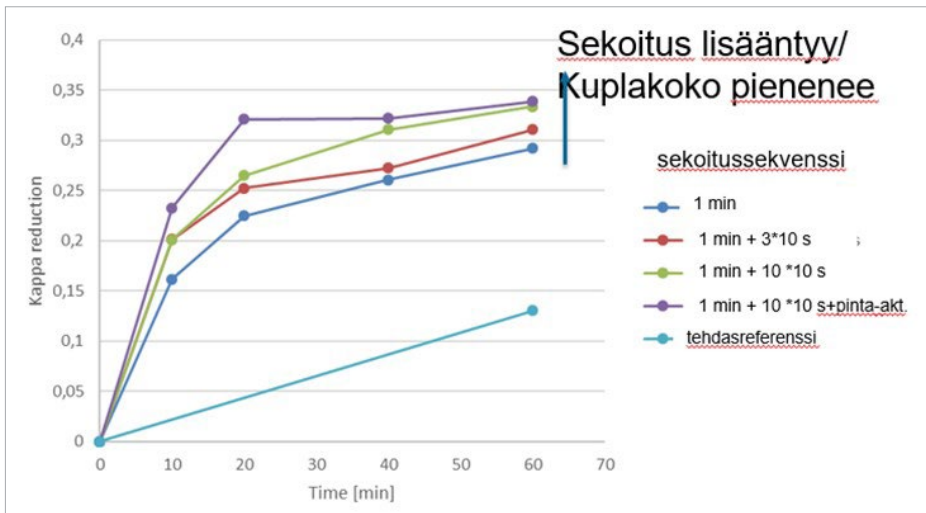
LABORATORIOKOKKEET

Mark IV -laboratoriosekoittimeen lisättiin yhde, jonka kautta mahdollistettiin sekoitusilmiön kuvaaminen. Kuvadatan perusteella voitiin seurata erilaisissa olosuhteissa sitä, saavutetaanko homogeeninen ja stabiili kuplakokojakauma reaktorissa. Kuvassa 3 havainnollistetaan kuplakokojakaumaa delignifoinnissa heti sekoituksen jälkeen (vasen) ja 40 minuuttia sekoituksen jälkeen (oikea). Laboratoriokokeiden yhtenä tavoitteena oli selvittää happidispersion kuplakoon vaikutus kappareduktioon ja samalla tukea tehdastutkimuksia.



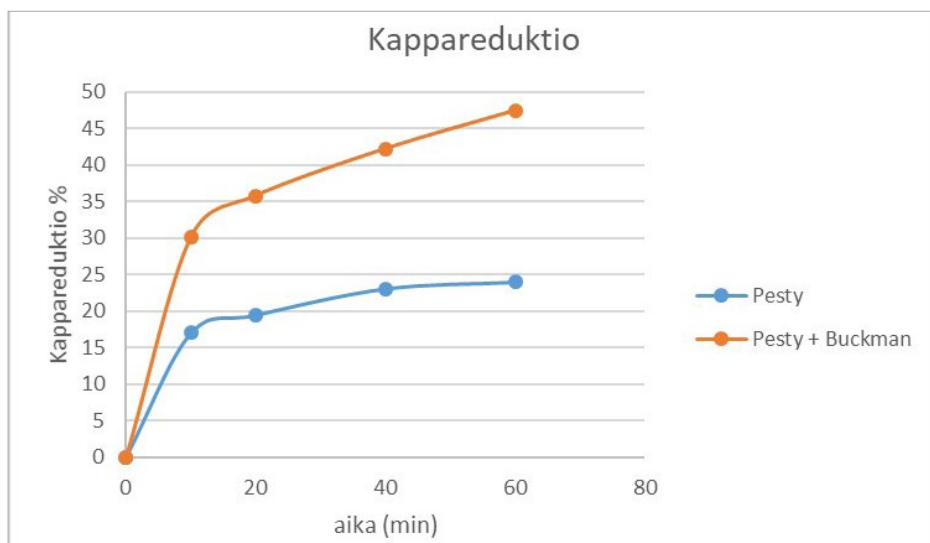
KUVA 3. Kaasun kuplakokojakauma MC-massalla Mark-sekoittimessa (kuva Jari Käyhkö).

Kuvassa 4 on esitetty eri sekoitussekvensseillä ajan vaikutus kappareduktioon laboratorio-olosuhteissa. Referenssin alhainen taso johtuu tehtaan ylösajovaiheesta. Tuloksista voidaan silti havaita, että kappareduktiota voidaan tehostaa huomattavasti.



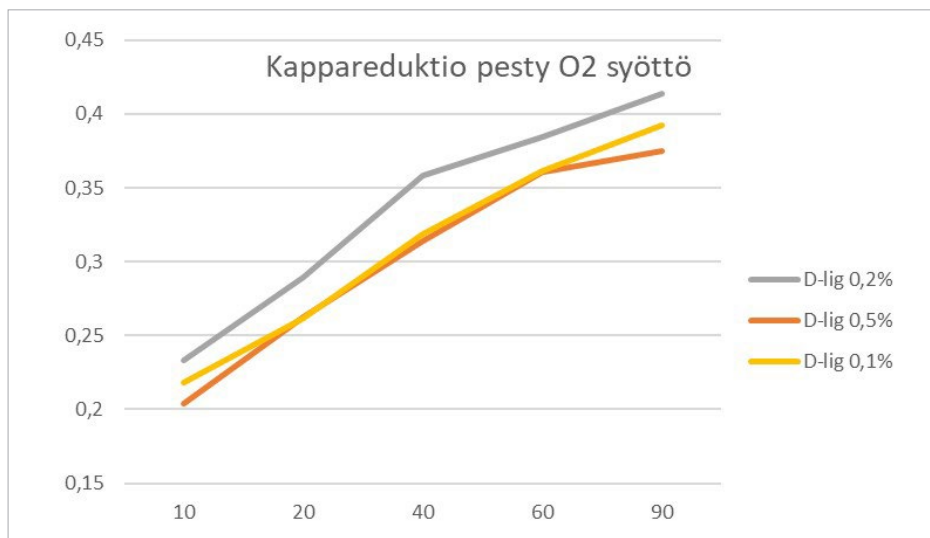
KUVA 4. Sekoituksen vaikutus kuplakokoon erilaisilla sekoitussekvensseillä (kuva Jari Käyhkö).

Kuplakokoon voidaan vaikuttaa joissakin tapauksissa myös dispergointiaineella. Massan sisältämällä liuenneilla aineilla on kuitenkin merkittävä vaikutus dispergointiaineen toimivuuteen. Kuvassa 5 on esitetty kappareduktio pestyllä massalla sekä massalla, johon on lisätty apukemikaalia. Pestyllä massalla kappareduktio nousee tasolle 25 % ja apuaineen kanssa tasolle 50 %.



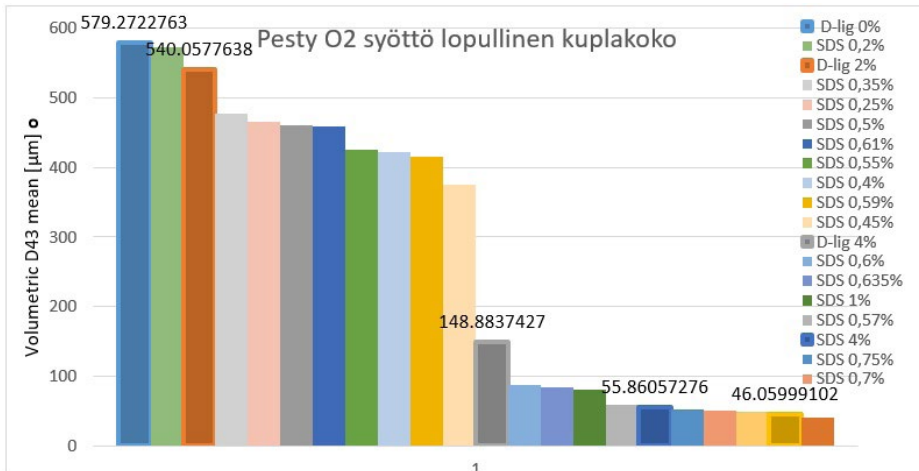
KUVA 5. Kappareduktio ajan suhteen Mark-reaktorissa pestyllä massalla sekä apuaineen kanssa (kuva Jari Käyhkö).

Jatkokokeissa parannusta ei kuitenkaan havaittu niin selkeästi, kuva 6. Saattaa olla, ettei kyseinen kemikaali vaikuta joko kuplakokoon ja/tai pesu vähentää hapen tarvetta niin, ettei aineensiirto rajoita kappareduktion saavuttamista.



KUVA 6. Kappareduktio ajan suhteen pestyllä happivaiheen massalla eri apukemikaaliannoksilla (kuva Jari Käyhkö).

Kuvassa 7 on esitetty kuplakokomitaukset MARK-minilaitteella kahdella eri apukemikaalilla ja niiden eri annoksilla. Tulokset osoittavat, että kyseisessä tapauksessa Dlig-annoksella ei havaittu kuplakokoa pienentävää vaikutusta, mutta SDS-dispergointiaineella kuplakoko pieneni huomattavasti. Tarvittava SDS-annos 5 kg/tonni on kuitenkin vielä liian suuri käytännön sovelluksien kannalta, ja lisäksi kokeissa käytettiin pestyä massaa. Lisätutkimuksia tarvitaan pienemmillä annoksilla ja pesemättömillä massoilla.



KUVA 7. Tilavuuspainotteinen kuplakoko kahdella eri apukemikaalilla ja niiden eri annoksilla laboratoriosekoittimella saavutettuna (kuva Tommi Hämäläinen).

MALLINNUSTUTKIMUKSET

Aiemmat happivaiheen mallinnukset ovat perustuneet oletukseen, että prosessissa on tietty vakio hapen aineensiirtokerroin ($K_L a$). Yhteisjulkaisussa Professori van Heiningenin kanssa hapen aineensiirron ja kuplakoon yhteys määritettiin yhtälön 1 mukaisesti (Käyhkö et. al. 2019):

$$k_L a = \frac{12 D_{O_2} X_g}{((1/X_g)^{1/3} - 1) d_b^2} \quad \text{Yhtälö 1.}$$

Where:

$k_L a$: mass transfer rate, 1/s

D_{O_2} : Diffusion coefficient of oxygen, m^2/s

X_g : Gas void fraction

d_b : bubble diameter, m

Hankkeessa kyseisen yhtälön toimivuutta verifioitiin Mark-reaktorissa niin sanotulla sulfittimenetelmällä (Krothapalli 2004). Sulfittimenetelmä perustuu sulfiitin hapettumiseen,

jolloin hapen reagoiessa sulfiitti hapettuu sulfaatiksi. Tämän vuoksi kaasumainen happi vähenee ja paine laskee. Tällä tavoin voidaan laskea hapen aineensiirtonopeus yhtälön 2 (Krothapalli 2004) mukaisesti.

$$\ln \left(\frac{P_{O_2}(t)}{P_{O_2}^0} \right) = \frac{k_L a R T V_r}{V_g H} t \quad \text{Yhtälö 2.}$$

$P_{O_2}^0$ = hapen paine reaktorissa alussa (atm)

$P_{O_2}(t)$ = hapen paine reaktorissa tietyssä hetkenä (atm)

R = yleinen kaasuvakio ($L \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T = lämpötila (K)

V_r = reaktorin tilavuus (L)

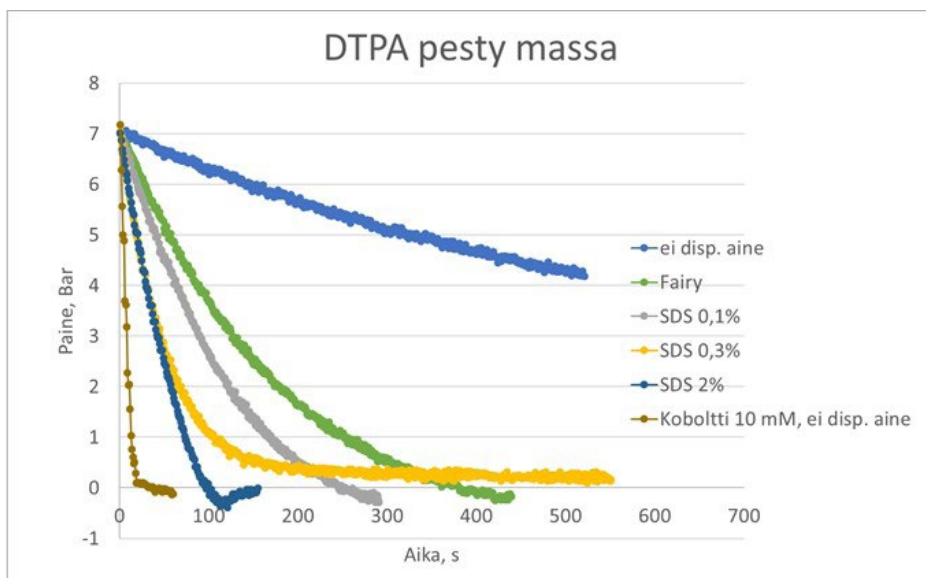
V_g = kaasutilavuus reaktorissa (L)

t = aika (s)

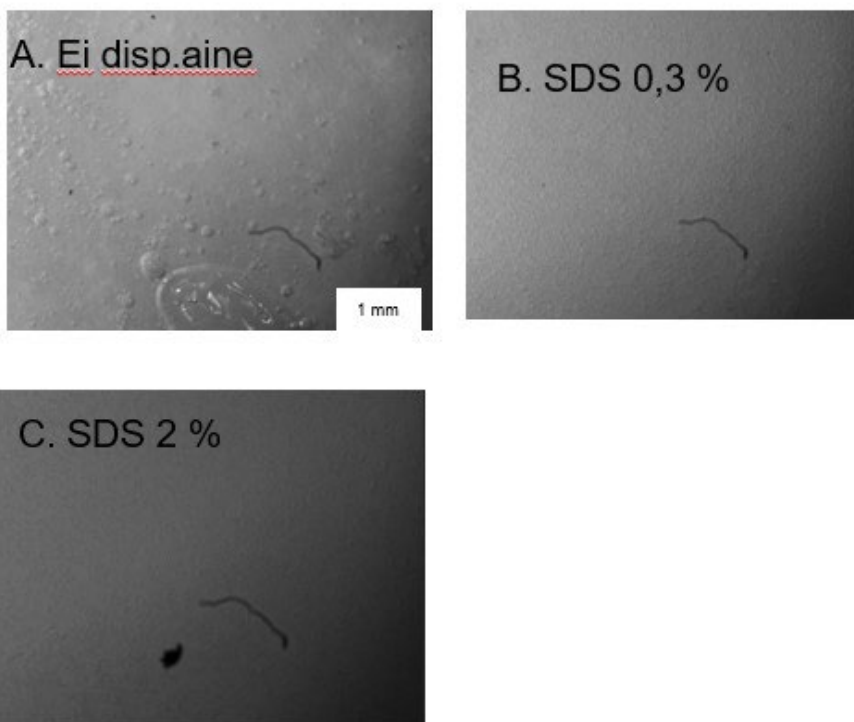
H = Henryn vakio ($L \cdot atm \cdot mol^{-1}$)

$k_L a$ = aineensiirtokerroin $1/s$

Hapen aineensiirtokokeet tehtiin DTPA-käsitellyllä pestyllä valkaistulla massalla. Kuvassa 8 on esitetty mitattu paineen alenema ajan funktiona eri koepisteissä.



KUVA 8. Hapen aineensiirtokokeen tulokset eri lisäaineilla. Sekoitus alussa ennen kokeen aloitusta 30 sekuntia 2400 rpm^{-1} , kaasutilavuus reaktorissa 10 %, lämpötila 20°C (kuva Antti Pappinen).



KUVA 9. Esimerkkikuvat kupladispersiosta aineensiirtokokeissa. Eri koepisteissä kuvien perusteella arvioidut keskimääräiset kuplakoot olivat A 0,5 mm, B 40 μm ja C 30 μm (kuva Jari Käyhkö).

Kuvan 8 painemuutosten perusteella saadaan eri koepisteelle A K_{la} -arvo 0,007 ja tästä yhtälön 2 perusteella vastaavaksi kuplakooksi 0,4 mm. Koepisteille B ja C vastaavat arvot ovat 0,14 1/s ja 90 μm . Kyseiset lasketut kuplakoot ovat suhteellisen lähellä mitattuja, joskin tällä hetkellä näyttäisi siltä, että yhtälö 1 antaa todellisuutta hieman suuremman hapen aineensiirtokertoimen varsinkin kuplien ollessa pieniä.

Perinteisesti sulfittimenetelmässä on käytetty katalyyttinä hyvin pientä määrää ($< 10^{-5}$ mol/l) kobolttia, jotta hapettumisnopeus saadaan oikealle tasolle. Krothapallin (2004) mukaan massassa luontaisesti mukana olevien katalysoivien metallien määrä on liian suuri ja DTPA -pestyssä massassa tämä on sopiva. Kuvassa 9 on myös demonstroitu koboltin vaikutusta. Seuraavaksi tavoitteena on varmentaa, että kokeissa käytettävän katalyytin määrä on oikealla tasolla. Tämän jälkeen määritetään kokeellisesti olennaisimpien muuttujien eli kuplakoon ja kaasutilavuuden vaikutus hapen aineensiirtoon ja todennetaan, kuinka tämä vastaa yhtälöllä 1 laskettua indikaatiota.

Yhtälön 1 verifiointi on happivaiheen mallinnustutkimusten kannalta aivan olennaista, koska tämä mahdollistaisi happivaiheen kappareduktion mallintamisen. Kyseisen mallinnuksen perusyhtälöt on esitetty kuvassa 10. Termien selitykset on esitetty pääpiirteittäin kaavojen 1. ja 2. yhteydessä.

$$k_L a = \frac{12 D_{O_2} X_g}{((1/X_g)^{1/3} - 1) d_b^2}$$

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

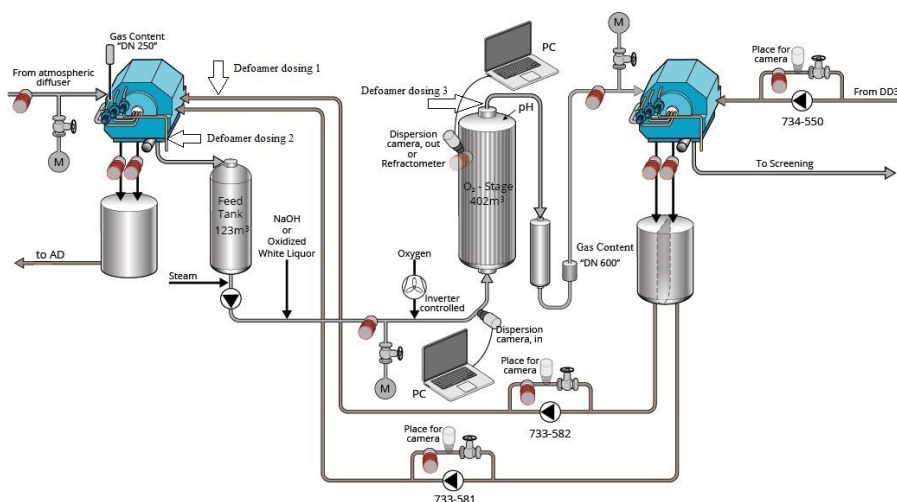
$$\Delta K = -(3 \cdot 10^6 / 60) e^{-51000 / (8,314 T)} ([OH^-])^{0.7} (C_{O_2})^{0.7} (K)^2 \Delta t$$

$$r_{O_2} = \frac{1,5 b_1}{32} \left(\frac{c}{100} \right) \Delta K \quad \Delta [OH^-] = \frac{1,5 b_2}{40} \left(\frac{c}{100} \right) \Delta K$$

KUVA 10. Happivaiheen kappareduktion mallinnus perustuen K_L -dp-aineensiirtoyhtälöön sekä aiempiin mallinnustutkimuksiin (van Heiningen et. al. 2003).

TEHDASTUTKIMUKSET

Kyseisen koelinjan happivaiheen mittausjärjestelyt on esitetty kuvassa 11. Linja koostui jatkuvatoimisen keiton Hi-heat-pesusta, atmosfäärisestä diffusööristä (AD), yhdestä DD-pesurista ennen 1-vaiheista happivaihetta sekä toisesta DD-pesurista happivaiheen jälkeen sekä kolmannesta DD-pesurista ennen valkaisun syöttöä. Kappatavoite keiton jälkeen on 17 ja valkaisun syötössä 11 (hexan osuus oli noin 6).



KUVA 11. Mittausjärjestelyt sellutehtaan koivulinjan happivaiheessa (kuva Riku Kopra).

Tässä työssä tutkittiin muun muassa sitä, kuinka pesun ja happivaiheen toiminta kytkeytyvät toisiinsa. Jos pesu ennen happivaihetta on puutteellinen, happivaiheessa tapahtuu ligniinin reaktioiden lisäksi paljon epätoivottuja reaktioita. Happivaiheen reduktiot laskevat ja tapahtuu myös laatu- ja saantotappioita. Löysimme myös ilman vaikutuksen yhteyden sekä pesuun että happivaiheen toimintaan. Tämän vuoksi vaahdonestoainekemikaalien annostelu pitää miettiä tapauskohtaisesti siten, että sekä pesu- että happivaihe toimivat.

Tehdaskokeiden tulokset osoittivat, että prosessiolosuhteiden lisäksi vaahdonestokemikaalien käytöllä, annostelulla ja annostelupaikalla on merkittävä vaikutus happikuplan kokoon. Eli mekaanisen sekoituksen lisäksi pitää tarkkaan huomioida prosessin kemian tila. Pelkällä sekoitusteholla ei saada aikaan halutun kokoista pientä kuplaa. Tulokset osoittivat myös, että kyseisellä lyhytkuitulinjalla kuplakoko on keskimäärin lähes kymmenen kertaa suurempi kuin aiemmin testatuilla havu- eli pitkäkuitulinjoilla.

Lisäksi vaahdonestoaineella vaikutetaan prosessissa olevan ilmapitoisuuden määrään, ja tällä on taas lähes suora vaikutus seuraavien pesuvaiheiden toimintaan. Jos ilmapitoisuus kasvaa liikaa, syrjäytyspesun tehokkuus alkaa heiketä. Tällöin massa jää likaisemmaksi ja liuenneen aineen määrällä on vaikutusta ligniinin reaktioihin happivaiheessa. Happivaiheen toiminnan optimointi on monen osatekijän summa, ja on-line-mittaukset auttavat ymmärtämään prosessia paremmin ja tekemään oikeansuuntaisia säätöratkaisuja. Lisää tutkimusta kuitenkin tarvitaan.

Seuraavissa hankkeen aikaisissa artikkeleissamme on esitetty päätuloksia kootusti sekä mallinnus-, laboratorio- että tehdastutkimuksista:

LÄHTEET

1. Käyhkö, J., Peltonen, K., Mutikainen, H., Kopra, R., Eloranta, H., Pesonen, A. and Heiningen, A., 2019. **"The Role of Gas Dispersion in the Oxygen Delignification Process"**, Proc. of the TAPPI PEERS Conference, October 27-30, 2019, St Louis, MO, USA.
2. Käyhkö, J., Peltonen, K., 2021. Mutikainen, H., Kopra, R., Eloranta, H., Pesonen, A. and van Heiningen, A., 2021. **"The Role of Gas Dispersion in the Oxygen Delignification Process"** (to be published in TAPPI Journal 2021).
3. Käyhkö, J., Mutikainen, H., Peltonen, K., Kopra, R. and Honkanen, M., **"Gas Dispersion in the Oxygen Delignification Process"** (to be published in TAPPI Journal 2021).
4. Kopra, R., Käyhkö, J. and Pesonen, A., 2019. **"Effect of Defoamer on the Gas Content and Performance of O2 washers – Mill Case Study"**, Proc. of the TAPPI PEERS Conference, October 27-30, St Louis, MO, USA.
5. Kopra, R., Karjalainen, S. and Dahl O., 2019. **"Using a refractometer for optimizing the performance of fiberline"**, Paper&Biorefinery conference, Graz, Austria, 5.–

6.6.2019. (PP-presentation only).

6. Kopra, R. ja Käyhkö, J., 2019. "Vaahdonestoaineen vaikutus ilmapitoisuuteen ja happivaiheen pesureiden toimintaan sellutehtaan kuitulinjalla", XAMK Vuosijulkaisu 2019.
7. Käyhkö, J., Kopra, R. ja Peltonen, K., 2019. "Kuplakoko ja sen merkitys happidelignifoinnissa", XAMK Vuosijulkaisu 2019.
8. Pappinen, A. ja Käyhkö, J., 2019. "Mark reaktorin modifointi kaasumaisten kemikaalien dispergoitumisen sekä tehokkuuden määrittämiseen", XAMK Vuosijulkaisu 2019.
9. Kopra, R., Karjalainen, S. ja Pyörälä, K., 2020 "Refraktometrin hyödyntäminen pesulinjan optimoinnissa", XAMK Vuosijulkaisu 2020.
10. Pappinen, A., ja Käyhkö, J., "Laboratoriokokeet kuplanmuodostuksesta, aineensiirrosta ja näiden merkityksestä happidelignifoinnissa", XAMK Vuosijulkaisu 2020.

OPINNÄYTETYÖ

Tommi Hämäläinen, Kaasudispersion kuplakoon pienentäminen dispergointiaineella happidelignifointivaiheessa, Insinööritö, Kaakkois-Suomen AMK, 12/2020.

OTSONIVALKAISUKOE- YMPÄRISTÖN KEHITYS, TUTKIMUS JA UUDET SOVELLUKSET

Marko Rasi & Riku Kopra

TAUSTAA

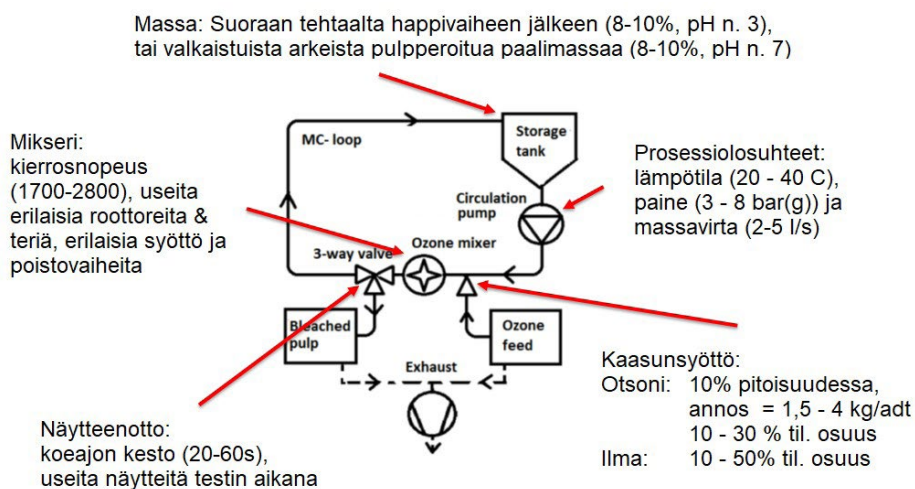
Otsonivaiheen toiminnallisuuden suurimpana esteenä on otsonin sekoittamisen tehokkuus sekoitettaessa kemikaalia MC-massaan ja erityisesti sekoituksessa vaadittava suuri energiankulutus. Kuitulaboratoriolla on hyvä perusvalmius otsonisekoitustutkimuksiin, ja koetoimintakin on jo hyvässä vauhdissa. Näyttäisi kuitenkin siltä, että pelkästään sekoitusratkaisuja säätämällä ja testaamalla kehityksessä ei välttämättä päästä eteenpäin, vaan tässä tarvittaisiin myös teoreettisempaa ja syvällisempää lähestymiskantaa sekoitustekniikan ja tähän liittyvien ilmiöiden kvantifioimiseksi. Hankkeessa luodaan teoreettinen pohja hyödynnettäväksi otsonin sekoitustekniikan kehittämiseksi. Teoreettisen pohjan kehittämisessä olennainen lähtökohta on jakaa sekoittumiseen vaikuttavat tekijät fysikaalisiin (sekoitustekniikka) ja pintakemiallisiin (kuplan muodostus). Tällaista lähestymiskantaa ei ole ennenkin sovellettu, vaikka tiedetään, että heikko kuplanmuodostuskyky on todennäköisesti suurin syy otsonivaiheen sekoitusongelmiin.

Hankkeessa päivitetään Kuitulaboratorion otsonikoeympäristö palvelemaan paremmin otsonivaiheeseen liittyviä tutkimustarpeita laitteistojen rakenteiden sekä mittaustarpeiden osalta. Lisäksi laitteistoja kehitetään niin, että Kuitulaboratoriolla voidaan tuottaa pilot-mittakaavassa otsonoituja materiaaleja käytettäväksi erilaisiin uusien biomateriaalien kehityshankkeisiin. Hankkeessa tuotetaan myös uutta tietoa otsonointiprosessista painottuen sekoitukseen liittyviin perusilmiöihin ja tätä kautta edistetään pilot- ja tehdasmittakaavan sovellusten kehitystä. Lisäksi selvitetään mahdollisuuksia löytää otsonoinnille uusia teollisia sovelluskohteita.

MATERIAALIT JA MENETELMÄT

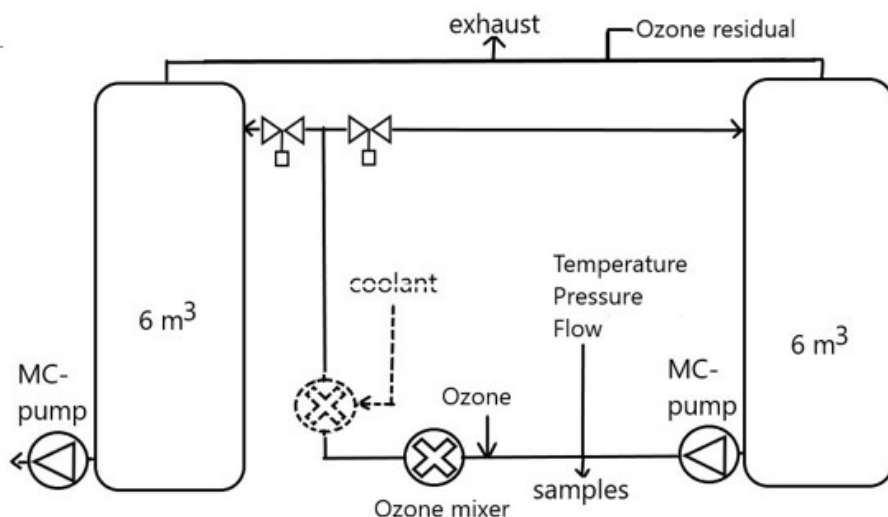
Kuitulaboratoriolla on otettu käyttöön jatkuvatoiminen otsonikäsittely-ympäristö keskisakeusloopiston yhteyteen. Massana käytetään tavallisesti autenttista massaa sellutehtailta. Kyseiset koemassat ovat happivaiheen jälkeisiä massoja, joiden sakeus on 8–10 % ja pH-luokka 3 tai arkkimassasta pulpperoitua massaa, jolloin pH on lähellä neutraalia. Lähtölämpötila

on tavallisesti 20–40 °C, paine 3–8 bar ja massavirtaus 2–5 l/s. Massan sekaan syötetään noin 10 %:n pitoisuudessa otsonia annoksen ollessa 1,5–4 kg/adt. Kaasun syöttö tapahtuu juuri ennen mikseriä. Tilavuusosuus otsonille on ollut 10–30 % ja ilmalle 10–50 %. Otsoni on sekoitettu dynaamisella mikserillä, jossa on testattu monia erilaisia roottoreita, teriä sekä syöttö- että poistovaihteita. Mikserin kokoluokka on ollut noin 1/100 teollisista laitteista. Mikserin kierrosnopeus on liikkunut laajalla alueella olleen välillä 1700–2800 rpm. Testien kestot ovat olleet 20–60 sekuntia, ja sen aikana on otettu useita näytteitä massasta. Testin suoritusta on seurattu mittaamalla mikserin tehonkulutusta, massan ominaisuuksia, kuten kappaa, viskositeettia ja vaaleutta, sekä jäännösotsonipitoisuutta. Lisäksi sekoitustapahtuman sekä kaasudispersion onnistumista on kuvattu suurnopeuskameralla. Kuvassa 1 on esitetty ensimmäinen versio prosessista prosessimuuttujineen.



KUVA 1. Pienmittakaavaiset otsonivalkausn koejärjestelyt ja prosessimuuttujat (kuva Marko Rasi).

Hankkeen aikana ostettiin myös uusi suurempi otsonigeneraattori, joka mahdollisti suurempien otsonimäärien ja korkeampien pitoisuuksien tuottamisen. Samalla MC-loopistoa parannettiin otsonille kestävämmäksi muun muassa tiivisteen ja materiaalien osalta ja hajukaasujen keräystä parannettiin. Uudella tehokkaalla otsonigeneraattorilla voidaan tuottaa 650 g/h (@10%) konsentraatiossa otsonia. Maksimi otsonikonsentraatio on noin 20 massa-% ja maksimi poistopaine 3 bar(g). Ensimmäisissä testeissä kuvassa 2 esitetyllä koejärjestelyllä ei havaittu ajettavuus- tai turvallisuusongelmia.



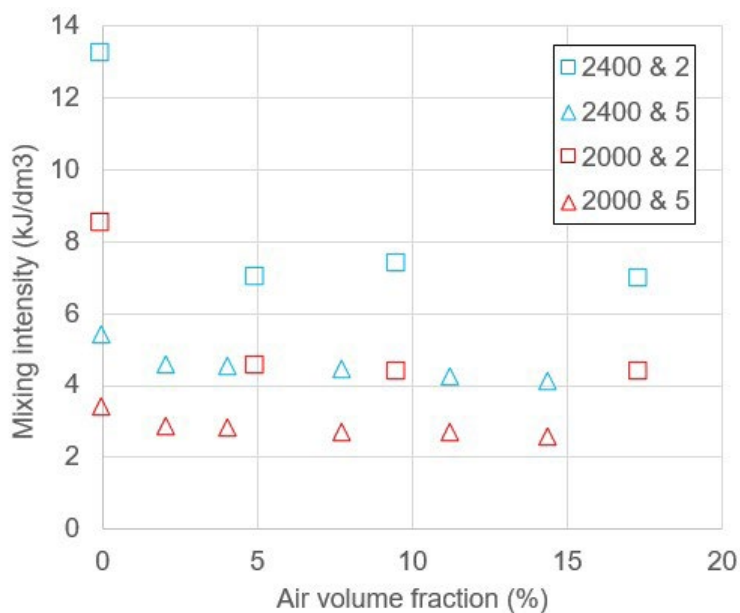
KUVA 2. Uusi otsonikoejärjestely rakennettuna Kuitulaboratorion pieneen MC-loop-piin (kuva Marko Rasi).

TULOKSET

Jatkuvatoimisen otsonikäsittely-ympäristön käyttöönoton lisäksi koeloopistolla on tehty useita koeajoja, jotka ovat mahdollistaneet pilot-erillä sekä laite- ja prosessikehityksen. Laitekehityksessä mikserin rakennetta on muun muassa kehitetty useaan otteeseen. Lisäksi selluloosan moolimassan säätöä otsonoimalla on testattu. Esikokeet ja annoksen määrittely tehtiin Mark IV -laboratoriosekoittimella ja tuotantoajo tehtiin uudella otsonikäsittelylaitteistolla. Mark IV -laboratoriosekoitinta on kehitetty myös toimimaan paremmin kaasumaisella otsonilla ja siihen on lisätty kuvantamismahdollisuuksia. Markilla saavutettuja tuloksia on vertailtu pilot-loopiston ja referenssin tuloksiin. Tässä esitellään tärkeimpiä saavutettuja tuloksia.

TEHON KULUTUKSEN MUUTOKSET

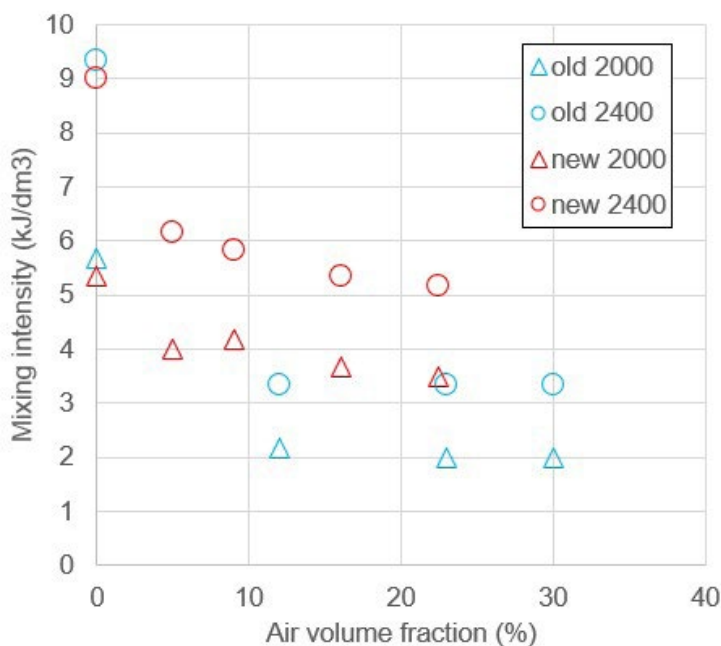
Korkeammalla massan virtausnopeudella sekoitusintensiteetti laski sekä kaasulla että ilman kaasua, kuten voidaan havaita kuvasta 3. Korkeampi mikserin kierronnopeus taas lisäsi intensiteettiä.



Mixing intensity = Mixer power consumption/pulp flow rate.
 Mixer rpm's 2000 and 2400.
 Pulp flow rate 2 and 5 l/s.

KUVA 3. Ilman tilavuusosuuden vaikutus sekoitusintensiteettiin eri mikserin kierrosnopeuksilla ja virtausmäärillä. Sininen väri tarkoittaa vanhaa kokoonpanoa sekoittimella ja punainen väri uutta kehitysversiota (kuva Marko Rasi).

Useiden mikserikokoonpanojen modifikaatioiden jälkeen sekoitusintensiteetti on lisääntynyt merkittävästi verrattaessa vanhaa ja uusinta kokoonpanoa varsinkin korkeilla ilman tilavuusosuuksilla, kuten kuvasta 4 voidaan havaita.



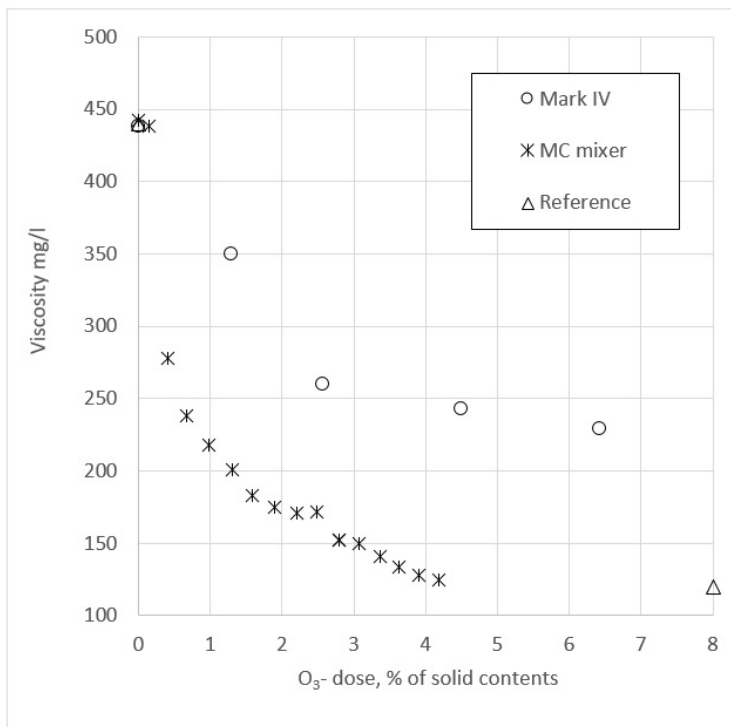
Mixer rpm's 2000 and 2400. Pulp flow rate 3 l/s.

KUVA 4. Ilman tilavuusosuuden vaikutus sekoitusintensiteettiin eri mikserin kierrosnopeuksilla uudella sekä vanhalla sekoittimen kokoonpanolla (kuva Heikki Mutikainen, Andritz Oy).

Koetulokset osoittivat myös, että kapaan muutos otsoniannoksen suhteen on yleisesti alhaisempi kuin teollisilla sekoittimilla. Lisäksi jäännösoysonipitoisuudet ovat näyteventtiilistä korkeampia kuin teollisissa valkaisuissa. Lisäksi löydettiin vain heikkoja korrelaatioita kappareduktion ja tärkeimpien prosessiparametrien välillä (otsoniannos, sekoitusintensiteetti jne.). Alustavat tulokset osoittivat, että lisätutkimusta tarvitaan.

ERI SEKOITUSTAPAHTUMIEN VERTAILU

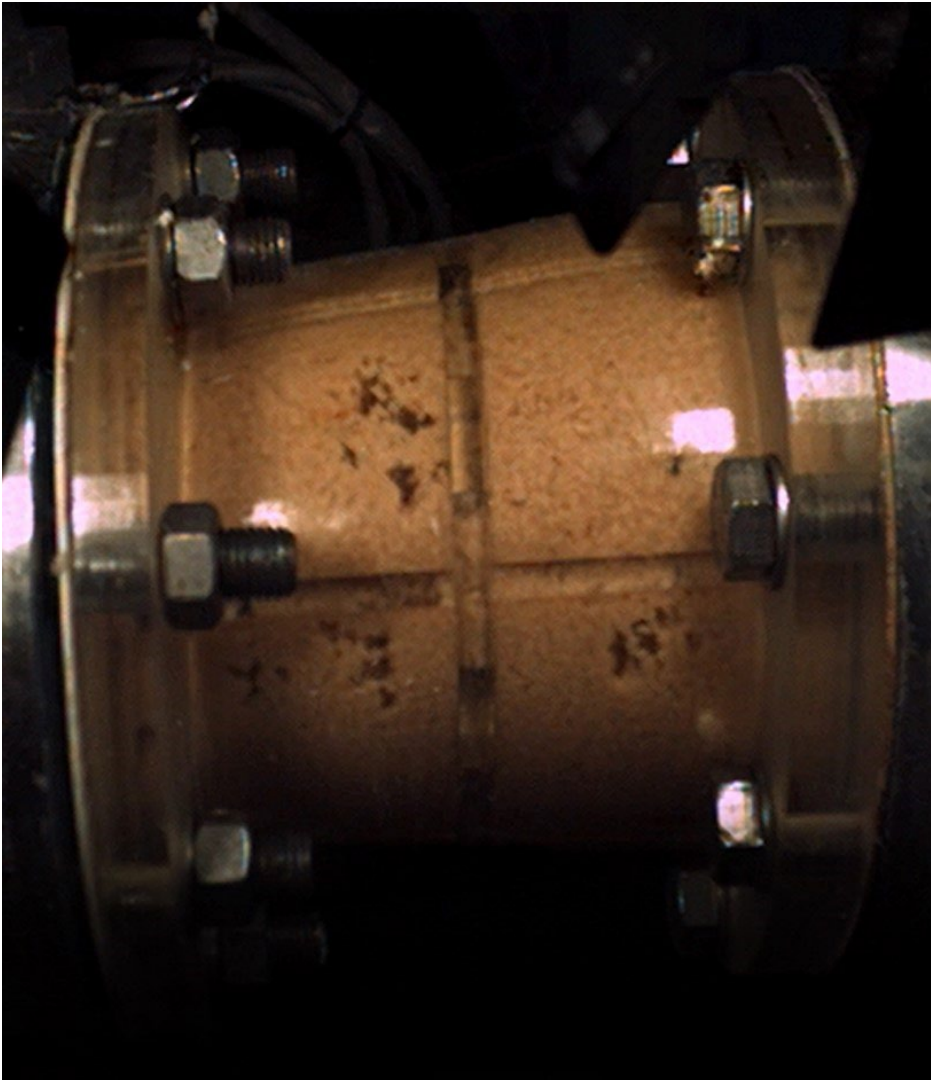
Kyseisessä tapauksessa MC-sekoittimen toiminta on hyvin tehokasta huolimatta alhaisesta sekoitusintensiteetistä (n. 0,5 kJ/l). Mark IV -laboratoriosekoittimella intensiteetti oli noin 9,5 kJ/l ja viipymäaika noin 5 sekuntia eli noin 10 kertaa isompi kuin MC-sekoittimessa. Kaasun tilavuusosuudet olivat MC-sekoittimella noin 5 % ja Markilla noin 50 %. Kuvassa 5 on esitetty eri otsoniannoksilla saavutetut massan viskositeetit MC-sekoittimella, Mark IV -sekoittimella ja referenssipisteillä. MC-mikserillä tulos on hyvä alhaisesta intensiteetistä huolimatta ja Markilla heikompi huolimatta suuresta intensiteetistä. Referenssisekoitus lienee ollut vieläkin pahemmin sekoitusrajoitteinen. Kaasun tilavuusosuus on ilmeisen määräävä suure kaasu-suspensio-sekoituksessa. Mark IV -laitteiston kehitystyötä jatketaan vastaamaan paremmin pilot-sekoitusta. Uusia ajatuksia otsonisekoituksen kehittämiseen on kuitenkin löydetty.



KUVA 5. Massan viskositeetti eri otsoniannoksilla (kuva Marko Rasi).

SUURNOPEUSKAMERALLA HAVAINNOINTI

Uudella rinnakkaisessa laiteprojektissa hankitulla suurnopeuskameralla saatiin tarkkaa kuvaa sekoitustapahtumasta. Kuvista voitiin havaita muun muassa, että suuria kaasumääriä näkyy ja kaasun jakautuminen näyttää tasaiselta, mutta kaasun leviäminen on riittämätöntä. Ajoittain mikseri kerää kaasua, jolloin tehonkulutus romahtaa. Tarkemmalla kameralla on havaittu lisäksi pieniä kuplia. Edellä mainittujen ilmiöiden havainnointia uusi suurnopeuskamera on parantanut. Kuvassa 6 on suurnopeuskameralla otettu pysäytyskuva sekoitustapahtumasta.



KUVA 6. Pysäytyskuva sekoitustapahtumasta (kuva Marko Rasi).

MIKROKITEISEN SELLULOOSAN VALKAISU

Riku Kopra & Antti Pappinen

TAUSTAA

Perinteisesti selluloosamodifikaatioita tehdään matalissa sakeuksissa. Prosessien tehokkuutta on mahdollisuus parantaa suursakeusprosessoinnilla. Ilmiötä voidaan aluksi tutkia pienessä mittakaavassa ja etsiä samalla keinoja parantaa selluloosamateriaalin kilpailukykyä syntetisiini, öljypohjaisiin ja kemianteollisuuden tuottamiin materiaaleihin verrattuna. Uuden korkeasakeusprosessointitavan edut perustuvat sekoituksen tehokkuuteen, korkeampaan kemikaalikonsentraatioon sekä näin saavutettavaan kemikaali-, materiaali- ja energiatehokkuuteen. Myös prosessoinnin jätevesipäästöjä voidaan pienentää verrattuna matalasakeusprosessointiin.

Selluloosan kemialliset jatkojalosteet ovat kasvavan mielenkiinnon kohteina korvattaessa öljypohjaisia materiaaleja ja etsittäessä uusia korkean lisäarvon käyttösovelluksia suomalaiselle puukuidulle. Tässä työssä tutkitaan erityisesti valkaistusta selluloosasta happohydrolyysillä jatkojalostetun mikrokiteisen selluloosan modifointi erilaisilla happipohjaisilla valkaisukemikaaleilla. Happohydrolyysissä valkaistu massa hiukan tummuu mahdollisesti hiilihydraattien sokeroituessa tai rikkihapon reagoidessa orgaanisten yhdisteiden kanssa, jolloin muodostuu hiiltä ja vettä.

JOHDANTO

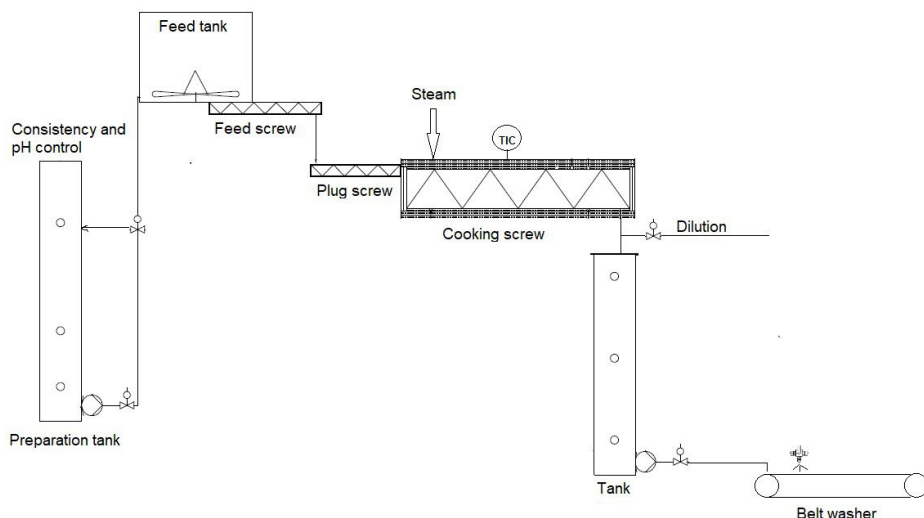
Nykyään mikrokiteistä selluloosaa (MCC) käytetään enimmäkseen lääketieteen ja elintarviketeollisuuden sovelluksissa. Kaikkia kiteistä selluloosaa sisältäviä lignoselluloosan lähteitä voidaan käyttää MCC:n raaka-aineena. Perinteisesti MCC:tä valmistetaan liukosellusta suurilla mineraalihappokonsentraatioilla. Kemiallisen massan polymeroitumisaste (DP) on tyypillisesti 500–2000 ja MCC:llä alle 400. Viime aikoina on kehitetty uusi MCC:n tuottamistapa nimeltään AaltoCell™ (Dahl et al. 2016), jota tehdään käyttämällä lievää happohydrolyysiä korkeassa sakeudessa. Tämä tapa mahdollistaa MCC:n suuren tuotannon, ja koko tuotantolinja voidaan liittää sellutehtaan yhteyteen. Lisäksi kun sellumassaa käytetään raaka-aineena, puhtaan sokerin tuotanto monomeerien muodossa on mahdollista.

Koska AaltoCell™-menetelmässä hydrolysoidaan paperisellua mikrokiteiseksi selluloosaksi korkeissa lämpötiloissa happamissa olosuhteissa, on mahdollista, että reaktioissa vapautuvat

sokerit tummuvat niin sanotun karamellisoitumisreaktion seurauksena alentaen merkittävästi lopputuotteen vaaleutta (Vanhatalo 2014). Lopputuotteen vaaleuden heikkeneminen pilaa MCC:n ulkoasun, joten se on valkaistava ennen tuotteen käyttöä. Työssä tutkittiin MCC:n valkaisua MARK IV -laboratorioreaktorilla käyttäen valkaisukemikaaleina peroksidia, peretikkahappoa (ePAA) ja otsonia. Tavoitevaaleudeksi asetettiin 85 prosentin ISO-vaaleus, joka on silmälle riittävän vaalea ja parantaa MCC:n ulkoasua riittävästi.

MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Raaka-aineena käytettiin kuivaamatonta valkaistua havuselluloosaa, jota saatiin skandi-naaviselta sellutehtaalta. Polymeraatioaste (DP) oli 2590, ISO-vaaleus 89 prosenttia ja pH 6,6. Laimea happohydrolyysi tehtiin 220 litran ruuvikeittimessä. Lämpötila säädettiin höyryn avulla ja reaktioaika muuttamalla ruuvin nopeutta. Keitetty massa pestiin hyvin suotonauhapesurilla. MCC-näytteiden polymeeraatioaste (DP) oli 320, ISO-vaaleus 54 prosenttia ja pH 4,1. MCC:n valmistusprosessi Kuitulaboratoriolla on esitetty kuvassa 1.



KUVA 1. Kaaviokuva selluloosan valmistusprosessista pilot-mittakaavassa (kuva Riku Kopra).

Koelaitteistona valkaisukokeissa käytettiin Quantum Mark IV laboratoriasekoitinta (Quantum technologies Inc., Ohio, USA), kuva 2. Sekoittimessa on 4,1 litran teflonpäällistetty reaktoripesä sekä teflonpäällistetty sekoittimen roottori. Sekoittimessa on 7,5 kW:n moottori, joka on kytketty roottorin akseliin hihnavedolla. Maksimi kierrosnopeus sekoittimella on 2400 rpm⁻¹. Reaktorin pesään on valmistettu lämpövaippa, jossa käytettiin lämmitettyä rypsiöljyä ulkoisen lämpöhauteen avulla. Quantum Mark IV laboratoriasekoittimessa oli myös lämpötila- ja painemittaus sekä mittausten datankeruu.



KUVA 2. Valkaisukokeissa käytetty Mark IV -laboratoriomikseri sisältä kuvattuna MCC-massoiineen (kuva Antti Pappinen).

MCC laimennettiin, annosteltiin lämmityskattilaan ja esilämmitettiin kattilassa 80-asteiseksi ja kaadettiin esilämmitettyyn reaktoriin. Reaktoriin lisättiin kulloinkin käytettävissä oleva peroksidi- tai ePaa-kemikaaliannos ja reaktorin kansi suljettiin. Tämän jälkeen massaa sekoitettiin 15 sekuntia 2400 rpm^{-1} , minkä jälkeen sekoitusta jatkettiin hitaalla 120 rpm^{-1} :n nopeudella reaktion ajan. Näytteenotto ePaa:lla ja peroksidilla tehdyistä kokeista reaktorista toteutettiin paineilman avulla. Reaktoriin laskettiin ilmaa venttiilistä, jolloin toisesta venttiilistä saatiin näytettä. Kaasumaisella otsonilla koe tehtiin muutoin samoin, mutta otsoni syötettiin reaktoriin venttiilin kautta. Jäännösotsonin mittausta toteutettiin avaamalla venttiili, josta jäljellä oleva paineenalainen kaasu johdettiin otsonipitoisuusmittarille.

Massa- ja suodossnäytteistä analysoitiin seuraavilla menetelmillä:

- liuennut kuiva-aine (analyttinen), (ISO 638)
- COD-suodoksesta, suodossnäyte suodatettiin käyttäen $0,45 \mu\text{m}$:n suodatinpaperia ja sitten mitattiin COD-analysaattorilla Merck spectroquant NOVA 60 (ISO 15705)
- TOC, mitattiin Shimadzu TOC -analysaattorilla (ISO 8245:1999)
- pH, mitattiin Mettler Toledo conductivity -analysaattorilla
- vaaleus, mitattiin Elrepho-analysaattorilla (ISO 2469:2014)

TULOKSET

PEROKSIDI

Tavoitevaaleuden saavuttamiseksi kokeiltiin kolmea eri kemikaaliannosta; 1,0, 1,2 ja 1,3 prosenttia. 1,0 prosentin ja 1,2 prosentin peroksidiannoksilla loppuvaaleudet olivat 40 minuutin reaktion jälkeen 83–83,5 prosenttia. 1,3 prosentin annoksella päästiin tavoitevaaleuteen 85 prosenttia. 1,3 prosentin annoksella vaaleus nousee nopeasti tasolle 83 prosenttia, vaikka kemikaalista on kolmasosa kulumatta. Reaktion edetessä kemikaali kuluu lähes loppuun, mutta vaaleus ei enää nouse samassa suhteessa. Kahden alhaisemman pitoisuuden kokeiden aikana reaktorin pinnoite oli vaurioitunut paljastaen metallia. Tällä saattoi olla vaikutusta tuloksiin. 1,3 prosentin annoskokeessa reaktorin pinnoite oli korjattu. Kuvassa 3 on havainnollistettu visuaalisesti vaaleuden muutos arvosta 54 prosenttia arvoon 85 prosenttia. Tarkempiin jatkotutkimuksiin valittiin kemikaaliannos 1,3 prosenttia.



KUVA 3. 85 prosentin ISO-vaaleuteen valkaistu MCC ja 54 prosentin lähtömassa (kuva Riku Kopra).

Annosta lisättäessä 1,0 prosentista 1,3 prosenttiin massan suodososan COD-pitoisuudet nousivat tasolta 2200 mg/l tasolle 3100 mg/l. Vesikoeajon vertailunäytteen pitoisuus oli tasolla 600 mg/l. TOC-pitoisuudet olivat noin kolmasosa COD:sta, ja ne kehittyivät samoin kuin COD kemikaaliannoksen kasvaessa. Tulokset osoittavat, että peroksidilla päästään tavoitevaaleuteen kohtalaisilla kemikaaliannoksilla ja suodosten pitoisuudet jäävät kohtalaisen alhaiselle tasolle.

PERETIKKAHAPPO, EPAA

Tavoitevaaleuden saavuttamiseksi kokeiltiin kolmea eri peretikkahappoannosta: 1,25, 1,55 ja 1,60 prosenttia. 1,25 prosentin annoksella vaaleus jäi 20 minuutin jälkeen tasolle 75 prosenttia. 1,55 prosentin annoksella päästiin lähes ISO-vaaleustasolle 85 prosenttia. Vaaleustuloksissa oli kuitenkin parin yksikön hajontaa alhaisimpien mittaustulosten ollessa noin 82 prosenttia, ja jäännöskemikaalipitoisuudet olivat korkeat. Tämän vuoksi päätettiin peretikkahapollakin nostaa reaktioaika 40 minuuttiin ja kokeilla vielä 1,6 prosentin annosta. 1,6 prosentin annoksella saatiin 86 prosentin vaaleusarvoja. Vaaleus kehittyi reaktion aikana lähes lineaarisesti. Kemikaalia jää kuitenkin edelleen noin 20 prosenttia kulumatta, eli reaktio vaatisi ehkä ainakin 20 minuuttia pidemmän reaktioajan. Näyttääkin siltä, että peretikkahappo soveltuu käytettäväksi pitkäviiveisissä reaktoreissa tai säiliöissä loppuvaaleuden säätöön. Suodosten COD-pitoisuus 1,0 prosentin annoksella 20 minuutin reaktion jälkeen oli tasolla 4900 mg/l ja 1,6 prosentin annoksella ja 40 minuutin reaktioajalla noin 6700 mg/l. Reaktiossa muodostuu muun muassa etikkahappoa, joka aiheuttaa osaltaan korkeamman COD-tason kuin peroksidilla.

OTSONI

Otsonilla kokeiltiin neljää eri annosta: 0,6, 0,7, 0,8 ja 0,9 prosenttia. 0,6 prosentin annoksella jäätettiin hiukan 85 prosentin tavoitevaaleudesta. Muilla annoksilla päästiin 87–89 prosenttiin. Todettiin, että otsoni reagoi erittäin nopeasti hapettaen lähes kaiken aineksen. Myös suodosten COD-pitoisuudet jäivät vertailutason 600 mg/l tuntumaan ja olivat luokkaa 550 mg/l.

YHTEENVETO

MCC-valkaisututkimuksessa saimme selvitettyä kolmelle happipohjaiselle valkaisukeemikaalille annokset, joilla päästään asetettuun 85 prosentin tavoitevaaleuteen laboratorio-olosuhteissa. Kullakin kemikaalilla reaktiot etenivät toisistaan poiketen, ja saimme reaktioista arvokasta tietoa jatkotutkimuksen pohjaksi. Lisäksi selvitimme, miten massan suodososan pitoisuudet muuttuvat reaktiossa kullakin kemikaalilla. Lupaavat tulokset luovat mielenkiintoa jatkaa tutkimuksia ja esimerkiksi kartoittaa tarkemmin peroksidivalkaisun prosessia annoksineen ja sivureaktioineen. Jatkotutkimuksissa voitaisiin tutkia myös muita kuin happipohjaisia kemikaaleja, esimerkiksi klooridioksidia.

Tarkemmat tulokset päätetyillä kemikaaliannoksilla julkaistaan seuraavassa lähteessä: Kopra, Pappinen, Rasi, Vanhatalo and Dahl, “**Bleaching of AaltoCell™ based microcrystalline cellulose using hydrogen peroxide, peroxyacetic acid and ozone**”, Bioresources, to be published on 2021.

LÄHTEET

1. Dahl, O., Vanhatalo, K., and Parviainen, K., 2016. "Method to product microcellulose," US Patent 9,469,695 B2.
2. Vanhatalo, K. and Dahl, O., 2014. Effect of Mild Acid Hydrolysis Parameters on Properties of Microcrystalline Cellulose, BioResources 9(3), 4729-4740.

SELLULOOSAN MODIFIOINNIN TUTKIMUSYMPÄRISTÖ

Riku Kopra

TAUSTAA

Ympäristö- ja energiatehokkaiden prosessien kehittäminen on nostamassa happi- ja otsonikäsittelyjen merkitystä selluloosan valmistuksessa. Xamk Kuitulaboratoriossa on tehty uraauurtavaa soveltavaa tutkimusta happikemikaalien käytön tehostamiseksi biotuotteiden valmistuksessa. Uusien biotuotteiden ja tehokkaiden prosessikonseptien tutkimus- ja kehitystyölle on teollisuudessa suuri tarve. Prosessien tehostamisen lisäksi tarve selluloosakuitujen modifioinnille on kasvamassa uusien erikoiskuitujen kehittämiseksi. METSÄ on yksi Etelä-Savo–Saimaan maakunta 2030 -maakuntastrategian kolmesta kärjestä sekä yksi Älykkään erikoistumisen strategian kärkiteema. KESTÄVÄ BIOTALOUS on yksi Etelä-Savon maakuntaohjelman 2018–2021 sisältöteemoista. Tämä hanke täyttää EAKR-toimintalinjan, tukee ratkaisuja uusiutuvan energian ja energiatehokkaiden ratkaisujen kehittämiseen ja luo Kuitulaboratoriolla paremmat edellytykset alan tutkimukseen, kehitykseen ja innovointiin.

KUITU-MOD-laitteprojektin tavoitteena on laajentaa Xamk Kuitulaboratorion tutkimuslaitteistoa teollisuus- ja tutkimusyhteistyön tarpeista ja mahdollistaa kuitutekniikan uusien prosessi- ja materiaali-innovaatioiden teollistamista laboratoriomittakaavasta. Näin vahvistetaan Etelä-Savon biotuotetekniikkaan keskittyvää innovaatioverkostoa alueellisesta kansalliseksi.

Happi- ja pesuvaiheiden tutkimusta tukemaan hankittiin muun muassa kappa- ja viskositeettianalysointilaitteet sekä matkamallinen kuplakuvauslaitteisto. Otsoniympäristöön hankittiin uusi isompi otsonigeneraattori, coriolis-massavirtausmittari sekä suurnopeuskamera. Korkeasakeusympäristöön päivitettiin Mark IV -laboratoriosekoitin vastaamaan koetarpeita korkeasakeuksisilla massoilla. Seuraavassa on esitelty laitteet pääpiirteittäin.

HANKINNAT

AUTOMAATTINEN KAPPATITRAATTORI, METTLER TOLEDO

Kappaluku on paperimassan ligniinipitoisuutta, valkaistavuutta kuvaava indikaattori. Luku mittaa, kuinka paljon kaliumpermanganaattiliuosta massa kuluttaa. Kappaluvun

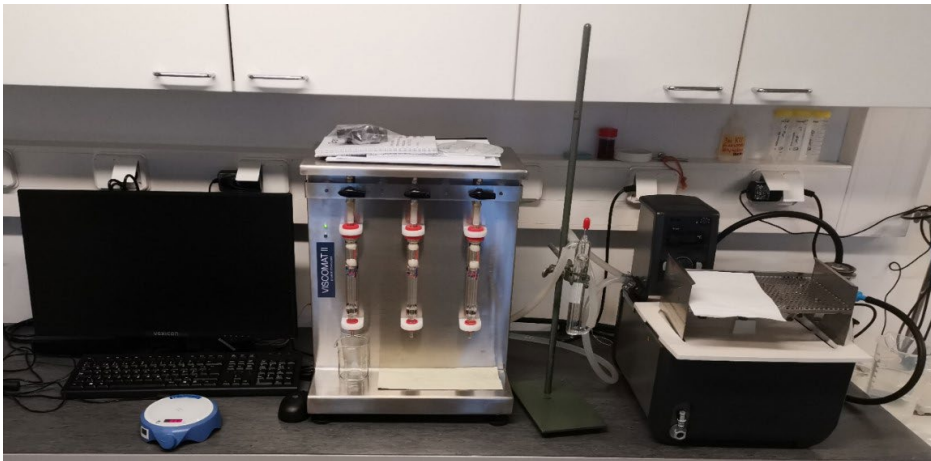
perusteella voidaan arvioida, paljonko kemikaaleja tarvitaan paperimassan valkaisemiseksi tiettyyn valkoisen sävyyn. Tämä määrä riippuu pitkälti massan ligniinipitoisuudesta, joten kappalukua voidaan käyttää myös karkeana ligniinipitoisuuden mittarina. Kappaluku on tärkeä suure sellunvalmistuksen seurannassa ja erityisesti ligniiniä poistavissa vaiheissa: keitossa, happivalkaisussa ja perinteisessä valkaisimossa. Kappaluvun määrittäminen tapahtuu standardin ISO 302 tai TAPPI T 236 mukaisesti. Laitteisto sisältää automaattititraattorin, kuva 1, jonka avulla voidaan tehdä erilaisia titrauksia.



KUVA 1. Automaattinen kappatitraattori (kuva Riku Kopra).

VISCOMAT II -VISKOSITEETTIANALYSAATTORI, LAGGE AB

Viskositeetti kuvaa fluidin sisäistä kykyä vastustaa veto- ja leikkausjännityksen aiheuttamaa muodonmuutosta. Se on tärkeä suure kemiallisen massan lujuusominaisuuksien seurannassa kuitulinjalla. Kuvassa 2 esitellyllä laitteella voidaan tehdä automaattinen kemiallisen massan viskositeetin analysointi perustuen ISO 5351 -standardiin (samankaltainen kuin TAPPI T 230).



KUVA 2. Viscomat II -analyysilaitteisto laborioympäristössä (kuva Riku Kopra).

PIXACT BUBBLE MONITORING (PBM) SYSTEM, jatkuvatoiminen kuplakokojakauman mittauslaitteisto, matkamalli, Pixact Oy

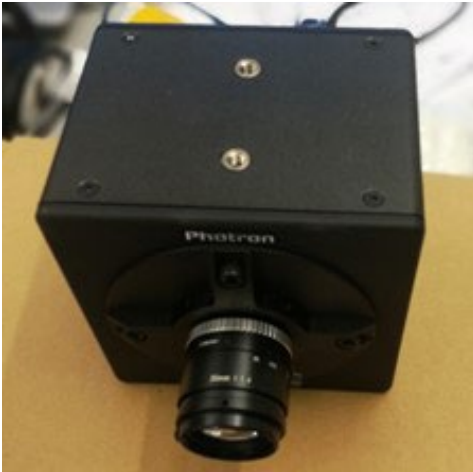
Jatkuvatoiminen in-line-mittaus, jota käytetään kuitulinjan kaasujen karakterisointiin ja nesteessä olevien kuplien kokojakauman määrittämiseen. Voidaan käyttää myös laboratorio-mittalaitteena. Kuvassa 3 on esitetty kuplakokojakaumamittauslaitteisto tehdasolosuhteissa ja sen tärkeimmät osat.



KUVA 3. Matkamallin kuplakokojakauman mittauslaitteisto (kuva Antti Pappinen).

SUURNOPEUSKAMERA MINIUX-50

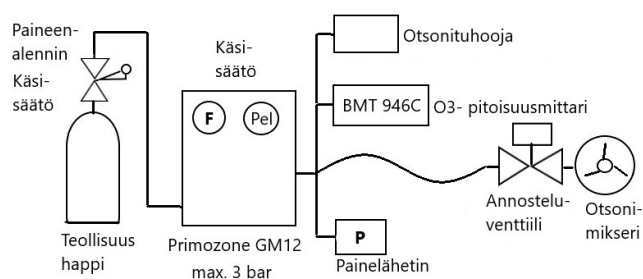
Suurnopeuskameraa voidaan hyödyntää nopeiden tapahtumien kuvaamiseen, tässä tapauksessa otsonikaasun sekoituksen seurantaan keskisakeaan massasulppuun. Kameran max-resoluutio on 1280(h) X 1024(v) pix – max 2000 fps ja kuvausnopeus max 160 000 fps (jolloin 1280 x 8 pix).



KUVA 4. Suurnopeuskamera MINIUX-50 (kuva Marko Rasi).

ISO OTSONIGENERAATTORI, PRIMOZONE

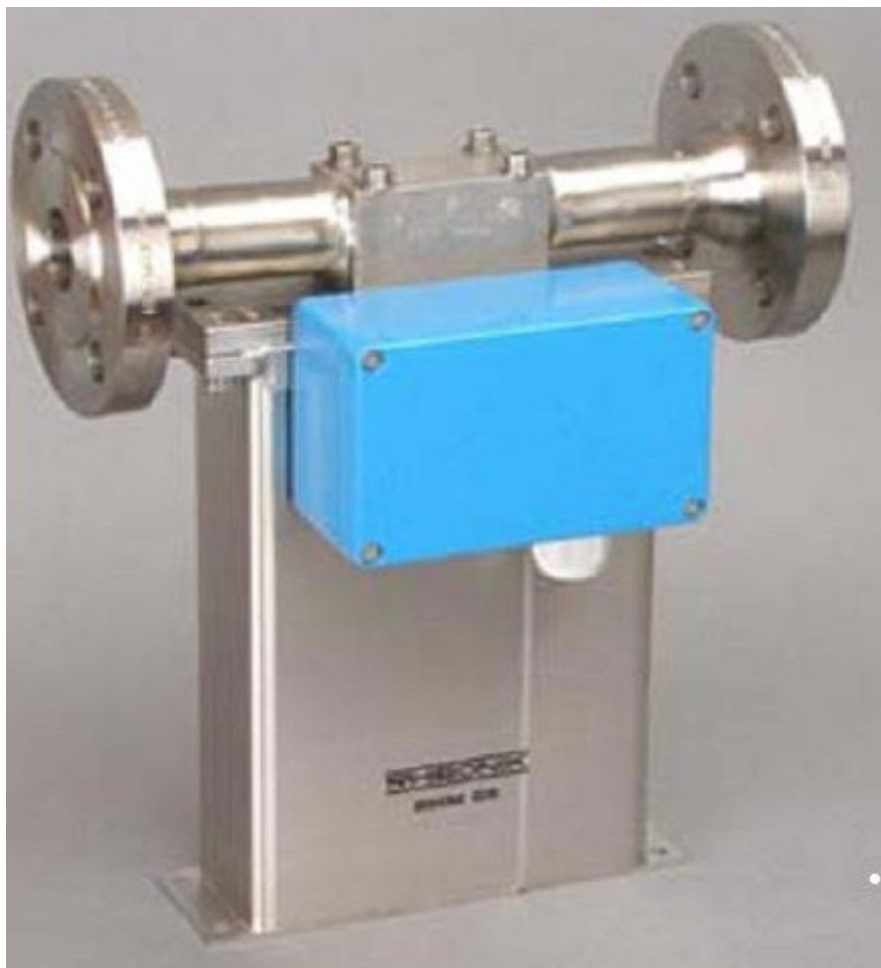
Primozonen otsonigeneraattorilla voidaan generoida otsonikaasua jopa 20 massa-%:n pitoisuuteen ja 3 barin paineeseen maksimissaan 340 g/h tai 680 g/h (10 %). Kaasu annostellaan suoraan generaattorista prosessiin. Käsiteltävä materiaali kierrätetään putkilinjassa vesisuspensionä MC-pumpulla noin 1–10 l/s, ja kaasu annostellaan siihen in-line-prosessina dynaamisella sekoittimella kuten varastoivan generaattorin tapauksessa. Kuvassa 5 on esitetty uusi generaattori ja prosessikaavio koelaitteistosta.



KUVA 5. Otsonigeneraattori ja prosessikaavio koelaitteistosta (kuva Marko Rasi).

CORIOLIS-MASSAVIRTAMITTARI

Coriolis-periaatteella toimiva väliaineesta ja asennosta riippumaton massavirtamittari. Tilattu Low Flow -kalibroitu, jolloin välillä 1,5 kg/min - 2 kg/min tarkkuus $\pm 0,6 \%$ ja välillä 2 kg/min – 40 kg/min $\pm 0,2 \%$. Kalibroitua muutettavissa s.e. max 100 kg/min. Väliaineen lämpötila $-196 - +50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ja paine max 190 bar. Prosessiliitännät DN25 putkeen PN40 laipoin. Kastuva materiaali EN 1.4571. Paikallisnäyttö ja 4–20 mA:n lähetin. Käyttöjännite 12–24 VDC.



KUVA 6. Coriolis-massavirtamittari (kuva Marko Rasi).

MARK IV -LABORATORIOMIKSERI

Quantum Mark IV -laboratoriosekoittimella (Quantum Technologies Inc., Ohio, USA) voidaan sekoittaa tehokkaasti MC-massaa. Sekoittimessa on 4,1-litrainen teflonpäällystetty reaktoripesä. Myös sekoittimen roottori on teflonpäällystetty. Sekoittimessa on 7,5 kW:n moottori, joka on kytketty roottorin akseliin hihnavedolla. Maksimi kierrosnopeus sekoittimella on 2400 rpm-1. Reaktorin pesään on valmistettu lämpövaippa, jossa käytetään lämmitettyä rypsiöljyä ulkoisen lämpöhauteen avulla. Quantum Mark IV -laboratoriosekoittimessa on myös lämpötila- ja painemittaus ja mittausten datankeruu. Nykyisiin laitteisiimme hankitaan lisää tilavuutta sekä modernisoidaan niiden toiminta ja ohjaus nykypäivään.



KUVA 7. Mark IV -laboratoriomikseri (kuva Antti Pappinen).

YHTEENVETO

KUITU-MOD-laiteprojektin avulla laajennettiin Xamk Kuitulaboratorion tutkimuslaitteistoa teollisuus- ja tutkimusyhteistyön tarpeisiin. Saimme hankittua muun muassa tärkeitä peruslaitteita kemiallisen massan ominaisuuksien määrittämiseen, kuten kappa- ja viskositeettianalysaattorit, loimme päivitetyn tutkimusympäristön otsonitutkimukselle muokkaamalla prosessia otsonin kestäväksi ja hankkimalla nykyaikaisen suuremman otsonigeneraattorin, jolla päästään jo 20 massaprosenttipitoisuuteen, hankimme suurnopeuskameran helpottamaan ilmiöiden havainnointia ja päivitimme myös selluderivaatatutkimuksissa paljon käytetyn MARK IV -reaktorin toiminnan vastaamaan paremmin uusia tutkimustarpeita. Projekti onnistui kokonaisuudessaan hyvin, ja olemme kiitollisia maakuntaliitolle rahoituksesta.

