



Viskositeetin säätövaste valkaisu- alkalivaiheessa

Opinnäytetyö

Jouko Kangas

OPINNÄYTETYÖ
Kesäkuu 2021

Biotuote- ja prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikka

KANGAS, JOUKO:

Viskositeetin säätövaste valkaisu-alkalivaiheessa

Opinnäytetyö 59 sivua, joista liitteitä 17 sivua
Kesäkuu 2021

Liukosellulle kehitellään koko ajan uusia käyttökohteita, ja on odotettavissa, että liukosellun valmistuskapasiteetti tulee kasvamaan tulevaisuudessa. Tekstiiliteollisuudessa yritetään löytää puuvillalle korvaavia raaka-aineita, ja liukosellusta oli se korvaamaan. Viskositeetti on tärkeä laatuksiteeri liukosellulle, erityisesti tekstiiliteollisuuteen toimitettavalle liukosellulle. Liukosellun viskositeettiin voidaan vaikuttaa tehtaan kuitulinjalla prosessin useissa eri vaiheissa ennen kuivauskonetta. Varsinainen viskositeetin säätäminen halutulle tasolle tehdään yleensä valkaisu-alkalivaiheessa. Opinnäytetyössä tutkittiin viskositeetin säätämistä valkaisu-alkalivaiheessa Stora Enso Enocellin sellutehtaalla.

Työn tavoitteena oli selvittää valkaisu-alkalivaiheen viskositeetin säätövasteet. Säätövasteet tutkittiin vetyperoksidille ja reaktorin lämpötilalle. Viskositeetin säätövasteiden tutkimista varten pidettiin askelvastekoeajo, jossa säätövasteita testattiin säätöparametri kerrallaan. Koeajossa tutkittiin kemikaaliannoksen ja lämpötilan säätövasteita erillisinä koeajopäivinä. Työssä otettiin säätövasteiden ohella huomioon säädön viive ja kemikaalijäännösten vaikutus vaaleuteen. Koeajon tavoitteena oli myös välttää alilaadulta.

Askelvastekoeajolla saatiin selvitettyä säätövasteet, jotka tukivat teoriaa. Vetyperoksidille viskositeetin säätövaste 1 kg/ADt muutosta kohden oli 79 dm³/kg. Lämpötilalle 1°C muutosta kohden vastaava säätövaste oli 5 dm³/kg. Työssä tutkittu säädön viive oli n. 6 tuntia. Kokonaismuutoksesta 78 % saavutettiin jo kolme tuntia säätötapahtumasta. Vetyperoksidin jäännös vaikutti vaaleuteen nostavasti varastotornissa. Koeajon tulosten mukaan 50 ml/l H₂O₂-jäännös nosti n. 0,5 % vaaleutta varastotornissa. Koeajojen aikana välttyttiin kokonaan alilaadulta.

Opinnäytetyön tuloksilla saadaan tehostettua viimeisen alkalivaiheen säätöä. Tarkat säätövasteet ovat suuressa roolissa prosessien hallinnan helpottamisessa. Koska tulosten mukaan lämpötilan vaikutus viskositeettiin oli pieni, on järkevää säätää alkalivaihetta normaaliajossa ainoastaan kemikaaliannoksella. Lämpötila vaikuttaa myös kemikaalin reaktionopeuksiin, joten on järkevää pitää lämpötilan taso reaktion kannalta optimaalisena. Tuotannon ollessa poikkeuksellisen pientä voidaan joutua hyödyntämään lämpötilan säätöä.

Asiasanat: liukosellu, valkaisu, viskositeetti, säätövaste

ABSTRACT

Tampere University of Applied Sciences
Bioproduct and Process Engineering

Jouko Kangas:
Viscosity Adjustment Response in The Alkali Stage of Bleaching

Bachelor's thesis 59 pages, appendices 17 pages
June 2021

New applications are being developed for dissolving pulp all the time and is to be expected, that production capacity of dissolving pulp will grow in the future. The textile industry is searching for alternatives for cotton as a raw material and dissolving pulp could be one solution. Viscosity is an important quality criterion for dissolving pulp, especially for dissolving pulp supplied to the textile industry. The viscosity of dissolving pulp can be affected by the fiber line in several different stages of the process before drying machine. Actual adjustment of viscosity to the required level is usually done in bleaching. This thesis examined the Stora Enso Enocell pulp mill adjustment of the viscosity in the last alkaline stage of bleaching.

The goal of the thesis was to find out the viscosity adjustment responses of the last alkali stage of bleaching. Adjustment responses were studied for hydrogen peroxide and the reactor temperature. For the examination of viscosity adjustment responses, step-response test drive was held in where adjustment responses were tested by adjustment parameter at the time. The step-response test drive examined chemical dose and temperature adjustment responses on separate test run days. The thesis also considered, along with adjustment responses, the delay in the adjustment and the effect of chemical residues on brightness. The test drive also aimed avoiding sub-quality.

The test drive resulted in the adjustment responses that supported the theory. For hydrogen peroxide, viscosity adjustment response per 1 kg/ADt change was 79 dm³/kg. For temperature per 1 °C change, the equivalent adjustment response was 5 dm³/kg. The adjustment delay examined at thesis was approx. 6 hours. 78 % of the total change was already achieved in three hours after adjustment. Hydrogen peroxide residue increased the brightness of the dissolving pulp in the storage tower. According to the results of the test run, the 50 ml/l residue increased c. 0.5 % the brightness of the dissolving pulp. During test drives, producing sub-quality was completely avoided.

The results of thesis are used to enhanced adjustment of the last alkali stage. Accurate adjustment responses play a large role in facilitating the process management. Since according to the results, the effect of the temperature on viscosity was small, it is best to adjust the alkali stage in normal production with only a chemical dose. The temperature also affects the reaction rates of the chemical, so it is best to keep the temperature level optimal in terms of the reaction. At times when the production is exceptionally small temperature adjustment may need to be used.

Key words: dissolving pulp, viscosity, bleaching, adjustment response

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	STORA ENSO	9
	2.1 Stora Enso yleisesti.....	9
	2.2 Enocell	9
3	Valkaisua edeltävät prosessit	10
	3.1 Puunkäsittely.....	10
	3.2 Keitto.....	10
	3.3 Massan pesu.....	11
	3.4 Happidelignifointi	11
	3.5 Lajittelu.....	12
4	Valkaisu	13
	4.1 Valkaisu yleisesti.....	13
	4.2 Valkaisun tarkoitus	13
	4.3 Valkaisun vaiheet	14
	4.3.1 Klooridioksidivaihe.....	14
	4.3.2 Alkaliset vaiheet.....	14
	4.3.3 Otsonivaihe	15
	4.3.4 Peroksidivaihe	15
	4.4 Sellun valkaisuun käytetyt kemikaalit	16
	4.4.1 Klooridioksidi	16
	4.4.2 Happi	16
	4.4.3 Otsoni	16
	4.4.4 Vetyperoksidi.....	17
	4.4.5 Rikkihappo.....	17
	4.4.6 Rikkidioksidi.....	17
	4.4.7 Natriumhydroksidi.....	18
	4.4.8 Hapetettu valkolipeä	18
	4.5 Vaaleus	18
	4.6 Peroksidi reaktio.....	19
5	VISKOSITEETTI	21
	5.1 Viskositeetti yleisesti	21
	5.2 Liukosellun viskositeetti.....	21
	5.3 Liukosellun viskositeetin määrittäminen	22
	5.3.1 Liukosellun viskositeetin laboratorio määrittäminen.....	22
	5.3.2 Online-mittaus	26
6	ASKELVASTEKOE	27

6.1	Valmistelu ja periaate	27
6.2	H ₂ O ₂ - askelvastekoeajot	29
6.3	Lämpötila askelvastekoeajot	30
7	TULOKSET	31
7.1	H ₂ O ₂ -askelvastekoeajot	31
7.2	Lämpötila-askelvastekoeajot	34
7.3	Askelvastekoeajo kokonaisuutena	36
8	JOHTOPÄÄTÖKSET	39
	LÄHTEET	41
	LIITTEET	43
	Liite 1. Viskositeetin laboriomäärityksen ohje	43
	Liite 2. Askelvastekoeajon viskositeetti määritykset	46
	Liite 3. Askelvastekoeajon H ₂ O ₂ -jäännökset	50
	Liite 4. Askelastekoeajon NaOH-jäännökset	52
	Liite 5. Askelvastekoeajon tulokset kuvioin	54

ERITYISSANASTO tai LYHENTEET JA TERMIT

ADt	ilmakuiva sellutonni
P-vaihe	vetyperoksidi vaihe
H ₂ O ₂	vetyperoksidi
NaOH	natriumhydroksidi

1 JOHDANTO

Liukosellun valmistuksessa on otettava huomioon asiakkaiden vaatimat laatu-
kriteerit. Liukosellulle tärkeitä laadullisia tavoitteita ovat puhtaus, vaaleus, uu-
teainepitoisuus, kuidunpituus ja viskositeetti. Tämä opinnäytetyö käsittelee liu-
kosellun viskositeettia.

Liukosellulle kehitellään koko ajan uusia käyttökohteita ja sen käyttö on kasva-
massa. Liukosellun yksi käyttökohteista on tekstiiliteollisuus. Tekstiiliteollisuu-
della on omat vaatimukset liukosellun laadulle, joista yksi tärkeä kriteeri on vis-
kositeetti. Viskositeetti täytyy olla tietyllä tasolla, jotta liukosellu voidaan muo-
kata jatkojalostuksessa laadukkaaksi tuotteeksi.

Viskositeettiin voidaan vaikuttaa laajasti sellutehtaan kuitulinjan prosesseissa.
Ensimmäinen vaihe, jossa viskositeettiin voidaan vaikuttaa, on liukosellun
keitto. Valmistusprosessin alkupäässä muutokset viskositeettiin ovat isoja,
mutta valmistuksessa pitää ottaa muut laadulliset kriteerit huomioon, jolloin vis-
kositeetin taso ei ole tärkein alkupäässä valmistusta. Viskositeetti pyritään sää-
tämään halutulle tasolle liukosellun valkaisu-
vaiheissa. Tässä opinnäytetyössä
keskitytään valkaisun viimeisen alkalivaiheen viskositeetin säätöön ja säätövas-
teisiin.

Opinnäytetyö on tehty Stora Enso Enocellin tehtaalle. Tehtaan liukosellulinjan
viimeisen alkalivaiheen vaikuttava kemikaali on vetyperoksidi. Tämä valkaisun
vaihe on myös kuitulinjan viimeinen vaihe, jossa voidaan vaikuttaa liukosellun
viskositeettiin. Tässä vetyperoksidi-
vaiheessa viskositeettiin vaikuttaa vetyperok-
sidiannostuksen lisäksi vallitseva reaktorinlämpötila. Työn tavoitteena on löytää
viskositeetin säätövasteet kemikaaliannostukselle ja reaktorinlämpötilalle. Tar-
koilla säätövasteilla saadaan tehostettua alkalivaiheen hallintaa, jolloin saavute-
taan parempi laatu ja ehkäistään mahdollinen alilaadun tuottaminen.

Opinnäytetyö koostuu teoriasta ja kokeellisesta osasta. Teoriassa käsitellään valkaisuun ja viskositeettiin liittyviä asioita. Kokeellinen osio toteutettiin askel-vastekoeajona, jossa selvitettiin säätövasteet. Kokeellisessa osiossa käydään läpi koeajon kulku ja tulokset.

2 STORA ENSO

2.1 Stora Enso yleisesti

Stora Enso on Ruotsalais-suomalainen metsäteollisuuden yritys, joka on pörssi-noteerattu Helsingin ja Tukholman Nasdaq-pörssissä. Stora Enson päätuotteita ovat paperi, kartonki ja sahatavara. Stora Enso työllistää noin 23 000 henkilöä yli 30 eri maassa. Vuonna 2020 yrityksen liikevaihto oli 8.6 miljardia euroa. (Tietoja ja lukuja n.d.)

Stora Enson liiketoiminta jakautuu kuuteen eri divisioonaan. Divisioonat jakautuvat valmistettävien tuotteiden mukaan ja ne ovat nimeltään Packaging Materials, Packaging Solutions, Biomaterials, Wood Products, Forest ja Paper. (Divisioonat n.d.)

Stora Enso syntyi vuonna 1998, kun Enso Oyj ja Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag fuusioituivat. Ruotsalaisella Stora Kopparbergillä on pitkä historia, joka alkaa vuodesta 1288. Suomalaisen Enso Oyj:n toiminta on alkanut vuonna 1872. (Historia n.d.)

2.2 Enocell

Stora Enson uimaharjussa sijaitseva Enocellin tehdas kuuluu Biomaterials divisioonaan. Enocellin tehdas on aloittanut toimintansa vuonna 1967 ja se työllistää 180 henkilöä. (Enocell n.d.)

Enocellin tehtaalla valmistetaan sellua 490 000 tonnia vuodessa, josta osa on liukosellua. Markkinasellua myydään kartongin, paperin, pehmopaperin ja erikoistuotteiden raaka-aineeksi. Liukosellua valmistetaan puupohjaisia tekstiilikuitujen raaka-aineeksi. (Enocell n.d)

3 Valkaisua edeltävät prosessit

3.1 Puunkäsittely

Ensimmäisenä vaiheena on puunkäsittely, eli puun vastaanotto, kuorinta ja haketus. Puu kuoritaan kuorimarummuissa ja tavoitteena on saada kuori mahdollisimman tehokkaasti eroteltua puusta. Kuoresta saadaan huono kuitusaanto ja sen eteen joudutaan kuluttamaan suhteellisen paljon keittokemikaaleja, joten kuori poistetaan energiaksi. (Niiranen, 1983, s. 152–153)

Haketuksessa puu pilkotaan pieneksi tasalaatuiseksi lastuksi, joka keittyy tehokkaasti. Haketuksessa on tärkeää, että hakkeen koko on mahdollisimman tasaista. Suositeltu hakkeen paksuus on 4–7 mm, silloin keittokemikaali imeytyy hakkeeseen joka suunnasta yhtä nopeasti. Kiekkohakku on yleisin tapa hakettaa puu. (Niiranen, 1983, s. 183–189)

3.2 Keitto

Puunkäsittelyn jälkeen valmis hake keitetään selluksi. Hake keitetään kovassa paineessa, korkeassa lämpötilassa, alkalisten keittokemikaalien kanssa, jolloin saadaan suurin osa ligniinistä liukenemaan syntyneestä massasta. Ligniini liukenee keittokemikaaleihin, jolloin syntyneestä seosta kutsutaan mustalipeäksi. Mustalipeä pestään pois keitetystä massasta mahdollisimman hyvin pois, jolloin myös mustalipeä saadaan talteen kemikaalikiertoa varten. Ligniini sitoo kuituja yhteen ja aiheuttaa kellertävää väriä sellulle. Tämän takia se pyritään poistamaan tuotteesta. Keitossa suurin osa ligniinistä saadaan poistettua, mutta ligniinin poisto jatkuu happidelignifioinnissa ja valkaisuissa. (Virkola, Pikka, Keitaanieniemi, 1983, s. 291–295)

Liukosellun keittäminen eroaa hieman paperisellun keitosta. Ligniinin liuottamisen lisäksi halutaan liuottaa hemiselluloosa ja pilkkoa selluloosamolekyylit haluttuun DP-tasoon. DP-tasolla tarkoitetaan polymerisaatioastetta. Polymerisaa-

tioaste ilmaisee hiilihydraattien hajoaneisuutta. Liukosellun keitossa saanto pienempi verrattuna paperisellun keittämiseen. Liukosellun ja markkinasellun keitossa suurin ero on pidempi keittoaika. Enocellin tehtaalla keittiminä toimii useita eräkeittämiä, joilla saadaan tuotettua laadukasta markkinasellua ja liukosellua. (Kekki, Leppäkoski, 1983, s. 1038–1049)

3.3 Massan pesu

Keittämisen jälkeen massa pestään. Massan pesussa tavoitteena on erottaa massasta liuenneet puuaineet ja keittokemikaalit. Ensimmäinen pesu on yleensä jo keittovaiheen lopussa. Kemikaalien talteenotto on tärkeää ympäristö- ja rahallisista syistä. Keittokemikaalit saadaan uudelleen käyttöön kemikaalikerro-
n ansioista. Ilman tehokasta massan pesua lajittamalla ja valkaisuissa voi ilmetä kuoha- ja tahma ongelmia. Massan pesutulokset vaikuttaa suoraan verrannollisesti valkaisu-
tehokkuuteen ja kustannuksiin. (Männistö, 1983, s. 683–684)

3.4 Happidelignifointi

Massan pesun jälkeen massan jäännösligniiniä poistetaan happidelignifoinnin avulla. Happidelignifointi eli happivaihe, on tehokas ja ympäristöystävällinen tapa pienentää jäännösligniinin määrää. Happivaihe on kehitelty korvaamaan valkaisu-
vaiheita, jolloin säästetään kemikaalikustannuksissa ja ympäristökuormitus pienenee. Happivaiheessa happi toimii alkalisissa olosuhteissa hapettajana ja pilkkoo ligniiniä. Alkalisia kemikaaleja tarvitaan happivaiheeseen neutraloimaan ja liuottamaan reaktiotuotetta, jotta hapetusreaktion olisi mahdollinen. Happivaihe on tärkeä osa modernia kuitulinjaa. (Isotalo, Laitinen, Penttilä, Hänninen, 1983, s. 841–846)

3.5 Lajittelu

Massan lajittelulla pyritään poistamaan massassa olevat epäpuhtaudet, joita ovat mm. oksat, kuitukimput, hiekka, kivet, kuori, metalli, hiili, noki, pihka, hartsi, nollakuidut ja muovi. Epäpuhtaudet tulisi poistaa mahdollisimman kattavasti, koska ne haittaavat prosessilaitteiden toimintaa ja valmis tuote tulisi olla mahdollisimman puhdas. Esimerkiksi epäpuhtauden haitat voivat esiintyä paperisellussa vasta paperin painatuksessa. Lajittamo koostuu yleensä karkea- ja hienolajittelusta. (Leislahti, 1983, s.707–710)

4 Valkaisu

4.1 Valkaisu yleisesti

Valkaisu on kuitulinjan viimeinen vaihe, jossa voidaan vaikuttaa massanlaatuun. Valkaisu koostuu useasta eri osaprosessista. Valkaisussa sellun laadullisia ominaisuuksia parannetaan halutun tavoitteen mukaan. Valkaisunvaiheiden yhdistelmät koostuvat tehdaskohtaisesti hyvin eri tavoilla, koska ei ole yhtä oikeaa tapaa valkaista massaa. Valkaisuvaiheiden yhdistelmiin voi vaikuttaa esim. tehtaan ikä, lopputuote ja kustannukset. Valkaisussa käytetään kalliita kemikaaleja, jonka takia valkaisu on käyttökustannuksiltaan kallein kuitulinjan osio. (Isotalo, Laitinen, Penttilä, Hänninen, 1983, s. 811–820)

4.2 Valkaisun tarkoitus

Valkaisun tarkoituksena on parantaa massan vaaleutta ja vähentää epäpuh-
tauksien määrää. Liukosellun valkaisussa lisäksi alfaselluloosanpitoisuutta nos-
tetaan ja säädetään massan viskositeettia. Valkaisussa haluttava lopputulos
vaikuttaa suuresti, kuinka massa valkaistaan. Valkaisussa jäännösligniinin
määrä pyritään vähentämään reilusti, jotta vaadittu vaaleus saavutetaan. Val-
kaisussa voidaan myös vaalentaa ligniinin värillisiä ryhmiä poistamatta niitä.

Keitossa saadaan valkaisuun verrattaessa halvalla liuotettua ligniini pois mas-
sasta. Keittämällä ei voida kuitenkaan poistaa kaikkea ligniiniä, koska tietyssä
pisteessä hiilihydraatit alkavat pilkkoutumaan. Pilkkoutuminen aiheuttaa saanto
häviötä ja massan lujuusominaisuudet kärsivät. Happivalkaisu ja valkaisu ovat
selektiivisempiä tapoja poistaa ligniiniä, jolloin saadaan parempi saanto ja lu-
juusominaisuudet. Valkaisussa käytetään erilaisia valkaisuunvaiheita siksi, että
jokaisessa vaiheella ovat omat hyvät ja huonot puolensa. Kemikaalien hinta vai-
kuttaa suuresti valkaisuun vaiheiden valintaan. (Isotalo, Laitinen, Penttilä, Hänni-
nen, 1983, s. 811–812)

4.3 Valkaisun vaiheet

Valkaisussa yleisimmät käytössä olevat vaiheet ovat: klooridioksidivaiheet (D), Alkalivaiheet (E), Peroksidivaiheet (P), Happivaihe (O), Otsonivaihe (Z), tai jokin näiden edellä mainittujen yhdistelmä. EOP-yhdistelmä on hyvin yleinen yhdistelmä. Valkaisu voidaan nykyään jaotella kloorivalkaisuun (ECF) ja happikemikaalivalkaisuun (TCF). (Knowpulp A)

4.3.1 Klooridioksidivaihe

Klooridioksidivaihe (D) on valkaisu vaihe, jossa käytetään klooridioksidia liuottamaan jäännösligniiniä ja vaalentamaan ligniinin värillisiä ryhmiä. ECF-valkaisuussa on klooridioksidivaiheita usein kaksi tai kolme. Dioksidivaihe on tehokas alkuvalkaisuun, koska se liuottaa jäännösligniiniä tehokkaasti. Dioksidivaihe ei juurikaan reagoi hiilihydraattien kanssa, joten dioksidivaiheessa ei tule kuituhäviötä isoillakaan kemikaaliannoksilla. Dioksidivaiheessa saadaan aikaan myös kromoforien ryhmien hapettuminen, jolloin ne muuttuvat värittömään muotoon massaa säästäen. (Knowpulp B)

4.3.2 Alkaliset vaiheet

Alkaliset vaiheet ovat uuttovaiheita, jotka ovat happamien valkaisu vaiheitten jälkeen. Alkaliset vaiheet neutralisoivat osittain pilkkoutuneet jäännösligniinit lisäten niiden liukoisuutta. Liukoisuuden lisääminen mahdollistaa niiden pesemisen pois massasta alkalivaiheen jälkeisessä pesussa. Alkalivaihe muokkaa kuitujen ominaisuuksia siten, että ne reagoivat paremmin seuraavassa happamassa vaiheessa. Alkalivaihe (E) tapahtuu paineettomassa reaktiotornissa, mutta usein vaihetta tehostetaan hapella (EO) tai hapen lisäksi myös vetyperoksidilla (EOP). Alkalisissa vaiheissa käytetään vahvasti emäksisiä (NaOH) ja mahdollisesti lisäksi hapettavia kemikaaleja. (Knowpulp C)

4.3.3 Otsonivaihe

Otsonivaihe on tehokas jäännösligniiniä poistava valkaisu vaihe. Otsoni on tehokkaampi ligniinin poistaja kuin klooridioksidi, mutta otsoni ei ole selektiivinen. Otsonivaihe siis tuhoaa myös hiilihydraatteja heikentäen massan lujuusominaisuuksia. Otsoni reagoi muutamassa sekunnissa, jolloin otsonivaihetta varten ei tarvitse investoida isoa valkaisu tornia. Otsoni reagoi parhaiten huoneenlämmössä, joten massaa tulisi jäähdyttää otsonivaihetta varten. Otsonivaihe voidaan yhdistää klooridioksidivaiheen kanssa (DZ/ZD), jolloin saadaan lisää tehoa valkaisuun ja säästetään klooridioksidia. Otsonivaihe on tehokkaimmillaan alkuvalkaisussa, koska silloin hiilihydraattihäviöt ovat pienemmät. Otsonia ei voida varastoida, joten se pitää tehdä tehtaalla suoraan käyttöön. (Knowpulp D)

4.3.4 Peroksidivaihe

Peroksidivaihe (P) on alkalinen valkaisu vaihe, jossa käytetään vetyperoksidia poistamaan jäännösligniiniä ja vaalentamaan jäljellä olevaa ligniiniä. Vetyperoksidi reagoi ligniinin värillisten ryhmien kanssa, jolloin saadaan entistä vaaleampaa massaa ja vaaleuden pysyvyys parantuu. Usein peroksidivaihe sijoitetaan valkaisuun viimeiseksi vaiheeksi siksi, että se estää jälkikellertymistä. Ligniinin poistajana peroksidivaihe ei ole kovinkaan tehokas. Mikäli massasta ei saada poistettua rautaa ja mangaania on peroksidivaihe valkaisu teholtaan tehoton, koska peroksidi hajoaa metalli-ionien takia hapeksi. Metallionien haitallisuuden takia, yleensä ennen klooritonta valkaisu vaihetta edeltää kelatointi. Kelatoinnissa poistetaan metalleja kompleksinmuodostajakemikaaleilla. Peroksidivaihetta voidaan tehostaa kuitenkin hapella, jolloin valkaisu tehoa saadaan lisättyä. Alkuvalkaisussa käytetään yleensä enemmän happea (OP) kuin vetyperoksidi, koska silloin on enemmän jäännösligniiniä poistettavana. Loppuvalkaisussa käytetään enemmän vetyperoksidia (PO) kuin happea, jolloin keskitytään valkaisuun massa peroksidilla. (Knowpulp E)

4.4 Sellun valkaisuun käytetyt kemikaalit

Sellun valkaisussa käytetään useita eri kemikaaleja ja ne muodostavat suurimmat kustannukset kuitulinjalla. Sellun valkaisussa käytetään yleensä seuraavia kemikaaleja: klooridioksidi, happi, otsoni, vetyperoksidi, rikkihappo, rikkidioksidi, natriumhydroksidi, hapetettu valkolipeä, magnesiumsulfaatti ja peretikkahappo.

4.4.1 Klooridioksidi

Klooridioksidia (ClO_2) käytetään valkaisussa vesiliuoksena ja se on ECF-valkaisuun valkaiseva kemikaali. Klooridioksidi valmistetaan natriumkloraatista, joka pelkistetään happamissa olosuhteissa pelkistintä käyttäen. Klooridioksidi on räjähtävä ja myrkyllinen kaasu ja se valmistetaan yleensä tehtaalla, koska sen kuljetus ja varastointi on haastavaa. Tehtaalla klooridioksidi säilötään vesiliuoksena (n. 10 g/l) pieninä määrinä. (Knowpulp F)

4.4.2 Happi

Happi (O_2) valmistetaan ilmasta ja se voidaan toimittaa tehtaalle nestemäisessä muodossa. Happi voidaan valmistaa myös tehtaalla. Happi on hajuton, väritön ja hiukan ilmaa raskaampi kaasu, joka lisää muiden aineiden syttymisriskiä ja voi aiheuttaa suurina määrinä räjähdysmäisen palon. Happea käytetään happivalkaisussa, hapetetun valkolipeän valmistuksessa ja valkaisuun alkalisissa vaiheissa. Happea käytetään hapetetun valkolipeän valmistukseen, Happivaiheessa ja tehostamaan valkaisuun alkalivaiheita. (Knowpulp G)

4.4.3 Otsoni

Otsoni (O_3) on todella voimakas hapetin ja myrkyllinen kaasu. Otsoni on pistävän hajuinen, ilmaa raskaampi, väritön kaasu. Otsoni on kaasuna helposti hajoavaa

ja se valmistetaan yleensä tehtaalla paikan päällä. Otsoni valmistetaan happikaasusta sähkön avulla. Otsonia käytetään otsonivalkaisussa (Z-vaihe). (Knowpulp H)

4.4.4 Vetyperoksidi

Vetyperoksidi (H_2O_2) on voimakas hapettava ja syövyttävä aine. Suurina pitoisuuksina pistävä hajuinen vetyperoksidi on vesiliukoinen ja itsessään palamaton aine. Vetyperoksidi hajoaa tietyissä olosuhteissa vedeksi ja hapeksi, jolloin se voi suljetussa tilassa aiheuttaa suuren paineen ja sitä kautta räjähdysen. Sellun valkaisuissa vetyperoksidi hapettaa ligniinin kromoforiryhmiä, jolloin ne muuttuvat vaaleammiksi tai värittömiksi. (Knowpulp I)

4.4.5 Rikkihappo

Rikkihappo (H_2SO_4) on väritön, öljyinen, hapettava, raskas ja syövyttävä neste, joka liukenee kokonaan veteen. Rikkihappo nesteenä tai höyrynä ei ole palavaa, mutta metallien kanssa reagoiessa se muodostaa vetyä, joka on herkästi syttyvää ilman kanssa. Rikkihappoa käytetään sellutehtaalla pH:n säädössä, mäntyöljyntuotannossa, klooridioksidin tuotannossa ja happohydrolyysissä. (Knowpulp J)

4.4.6 Rikkidioksidi

Rikkidioksidi (SO_2) on väritön, pistävän hajuinen kaasu. Rikkidioksidi toimitetaan tehtaalle nestemäisenä. Rikkidioksidi on hengitettynä erittäin vaarallista, koska se tuhoaa hengityselimiä. Rikkidioksidi kaasuna on ilmaa raskaampaa, joten vuodon sattuessa se painuu tehtaan alhaisimpiin kohtiin. Rikkidioksidi reagoi veden kanssa muodostaen rikkihappoa. Rikkidioksidia käytetään sellutehtaalla klooridioksidin ja ditioniitin valmistukseen ja pH:n säätöön. (Knowpulp K)

4.4.7 Natriumhydroksidi

Natriumhydroksidi (NaOH) on syövyttävä, hygroskooppinen, vahva emäs, jota kutsutaan myös lipeäksi. Natriumhydroksidia käytetään vesiliuoksena, jonka väkevyys on n. 5–10 %. NaOH toimitetaan yleensä tehtaalte 50 % vahvuisena vesiliuoksena, josta se laimennetaan käyttökohteen mukaan. Natriumhydroksidia käytetään sellutehtaalla valkaisun alkalisissa vaiheissa, happivaiheessa, lipeäkierron korvauskemikaalina, neutralointiaineena ja hapetettun valkolipeän valmistuksessa. Väkevä NaOH vesiliuos reagoi alumiinin, lyijyn, tinan, sinkin ja näiden seosten kanssa muodostaen vetyä aiheuttaen räjähdysvaaran. Natriumhydroksidin kanssa työskentely vaatii erityistä varovaisuutta ja aineen ominaisuuksien tuntemista. (Knowpulp L)

4.4.8 Hapetettu valkolipeä

Hapetettu valkolipeä on nimensä mukaisesti hapetettua valkolipeää. Valkolipeää käytetään happivalkaisuun ja valkaisun alkalivaiheissa. Valkolipeän natriumsulfidi hapettuu natriumtiosulfaatiksi ja natriumsulfaatiksi. Tällöin valkolipeän rikki ei kuluta happivalkaisussa tai valkaisussa käytettävää happea. (Knowpulp L)

4.5 Vaaleus

Vaaleus kuvastaa massan valkoisuutta ja ilmoitetaan yleensä ISO-vaaleutena. Vaaleus määritetään usein optisella anturilla, joka käyttää 457 nm aallonpituutta, mikä kohdistetaan massaan. Takaisin heijastuva valon määrästä saadaan laskettua rajaheijastusluku, joka kuvaa massan vaaleutta. Vaaleus voidaan määrittää keiton jälkeisissä vaiheissa. Myös valmiista tuotteesta määritetään vaaleus.

Vaaleuden mittaus on usein yhdistetty kappamittausten yhteyteen.

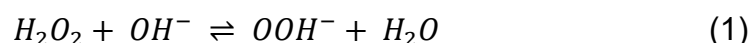
Vaaleus voidaan määrittää on-line, in-line tai laboratorio määrittämisellä. On-line mittauksessa näyte otetaan putkesta, jossa on mitattavaa tuotetta. Vaaleus määritetään putken ulkopuolella olevalla anturilla. In-line mittauksessa mittaava anturi

on putken sisällä, jossa on sisällä mitattavaa tuotetta. Vaaleuden laboratoriomäärittystä varten otetaan putkesta näytteenottimella näyte, joka määritetään laboratoriossa. (Knowpulp O)

4.6 Peroksidi reaktio

Peroksidivaiheessa massan valkaisuun käytetään vetyperoksidia ja natriumhydroksidia pH:n säätöön. Vetyperoksidi reagoi ligniinin värillisten ryhmien kanssa muuttaen ne vaaleiksi ja värittömiksi. Vetyperoksidin käyttö on tehokkaimmillaan valkaisu loppupuolella, koska silloin reaktiolle haitalliset metalli-ionit ovat suurimmalla todennäköisyydellä poistettu massasta. Peroksidivaihe vaatii valkaisu tornin, jossa massa kerkeää reagoimaan vetyperoksidin kanssa. Tornin tulisi olla tarpeeksi iso, jotta saadaan luotua vaadittu viipymäaika. (Knowpulp E)

Ligniini on ennen kemiallisia käsittelyjä aika vaaleaa. Kemiallisten käsittelyiden, kuten keiton, jälkeen ligniinin kromoforiset ryhmät ovat muuttuneet väriltään tummiksi. Vetyperoksidi reagoi näiden ligniinin kromoforien ryhmien kanssa, jolloin niiden väri vaalenee. Vetyperoksidin reaktiotasapaino on alkalisissa olosuhteissa seuraavanlainen:



Vetyperoksidivaiheen valkaiseva aine on perhydroksyyli-ioni, joka muodostuu vetyperoksidin ja natriumhydroksidin sekoituksesta. Perhydroksyyli-ioni reagoi tehokkaasti α -karbonyyliryhmien, koniferyylialdehydiryhmien ja kinoidisten ryhmien kanssa. Perhydroksyyli-ioni on itsessään helposti hajoava aine, joka hajoaa vedyksi ja happikaasuksi. Perhydroksyyli-ionin hajoamista vauhdittaa massassa olevat metalli-ionit. Peroksidivaiheen alkalisuuden takia tapahtuu pienissä määrin hiilihydraattien liukenemistä. (Nils-Erik Virkola, Puukemia, 1977, s. 293–296)

Peroksidivaihetta hallitaan kemikaaliannosten (H_2O_2 ja NaOH), reaktiolämpötilan, sakeuden ja reaktioajan avulla. Vetyperoksidia annostellaan aina ylimäärin niin, että sitä jää kemikaalijäännöksenä vaiheen jälkeen. Vetyperoksidin yliannos-

tus takaa tehokkaan reaktion ja estää sen loppumisen kesken. Mikäli vetyperoksidi loppuu kesken reaktion seuraa vaaleuden lasku alkalisten olosuhteiden takia. Vetyperoksidiannoksen suuruuteen vaikuttaa massatyyppi, vaaleuden tavoite-taso ja viskositeetti. (Isotalo, Laitinen, Penttilä, Hänninen, 1983, s. 847)

Natriumhydroksidilla säädetään reaktion pH:ta, jolla taataan sopivan alkaliset olo-suhteet. Liian alkalisissa olosuhteissa vetyperoksidin hajoaminen perhydroksyyli-ioniksi kiihtyy liika, jolloin reaktionopeus on hyvä, mutta vaarana on vetyperoksi-din loppuminen kesken. Liian suuri pH ja natriumhydroksidin annostus lisää myös peroksidivaiheen rahallisia kuluja kemikaalikustannuksina ja saannon tippumi-sena. Toisaalta liian alhaisessa pH:ssa ei synny tarpeeksi perhydroksyyli-iona, jolloin vaaleutta ei vaiheessa synny ja reaktioaika pidentyy. Optimaalinen pH on suunnilleen 10,5–11. (Isotalo, Laitinen, Penttilä, Hänninen, 1983, s. 847–848)

Sakeudella voidaan vaikuttaa peroksidivaiheen reaktioaikaa. Isoilla sakeuksilla saadaan reaktioaika lyhentymään ja vaaleus paremmaksi kuin pienillä sakeuk-silla. Ajettavaan sakeuteen vaikuttaa paljon se, minkälainen pesuri on peroksidivaiheen jälkeen. Vaadittava reaktioaika riippuu edellä manituista muuttujista ja voi vaihdella todella paljon tehdaskohtaisesti. Yleisimmät reaktioajat pyörivät tun-nin ja neljän tunnin välillä. (Isotalo, Laitinen, Penttilä, Hänninen, 1983, s. 848)

5 VISKOSITEETTI

5.1 Viskositeetti yleisesti

Viskositeetti kuvastaa nesteen tai kaasun sisäistä kitkaa. Viskositeetti kuvastaa voimaa, joka vastustaa nesteen tai kaasun hiukkasten liikettä toisiinsa nähden. Sisäinen kitka johtuu molekyylien välisestä kiinnevoimasta. Viskositeetin suuruus on riippuvainen paineesta ja erityisesti lämpötilasta. (Afflekt, 2010, s. 5–7)

Viskositeetti jaetaan dynaamiseen- ja kinemaattiseen viskositeettiin. Dynaaminen viskositeetin yksikkö on Pa*s ja kinemaattisen viskositeetin yksikkö on m²/s. Sellun viskositeetista käytetään yksikkönä yleensä mg/l tai dm³/kg. (Afflekt, 2010, s. 7–9)

5.2 Liukosellun viskositeetti

Liukosellu on yleensä vähintään 92 % selluloosaa. Liukosellun tärkein ominaisuus on alfaselluloosapitoisuus, koska lopputuotteissa halutaan yleensä hyödyntää liukosellun molekyyliarakenteen kemiallisia ominaisuuksia. Reaktiivisuus liuottimiin ja reagensseihin kuvastaa yleensä parhaiten liukosellun prosessoitavuutta. Liukosellun reaktiivisuus kuvastaa, kuinka liuotin kykenee muodostamaan sidoksia selluloosaketjun vapaiden hydroksyyliyhmiensä kanssa. Reaktiivisuus riippuu raaka-aineesta ja sen kemiallisesta koostumuksesta. Lopputuotteiden laatu riippuu pitkälti liukosellun reaktiivisuudesta. (Knowpulp M)

Liukosellulle viskositeetti on tärkeä laatua kuvaava ominaisuus. Viskositeetin tulisi olla tasoltaan mahdollisimman tasaista ja tietyn suuruista liukosellun jatkojalostuksen kannalta. Viskositeetti kertoo liukosellusta DP-tason ja keskimääräisen molekyylipainon. DP-taso kuvastaa kuinka hajonneita hiilihydraatit ovat keiton ja valkaisuksen jälkeen. Selluloosan pilkkoutuminen heikentää massan lujuusominaisuuksia, mikä ei ole kovin toivottua liukosellun jatkojalostuksessa.

Liukosellun viskositeetti sellutehtaalla muokkaantuu keitossa, happivalkaisussa ja valkaisussa. Valkaisussa voidaan vielä hienosäätää viskositeettia haluttuun suuntaan. (Knowpulp N) (Kekki, Leppäkoski, 1983, s. 1038–1041)

5.3 Liukosellun viskositeetin määrittäminen

Liukosellun viskositeetti voidaan määrittää keiton, happivalkaisun tai valkaisun jälkeen. Myös valmiista tuotteesta otetaan yleensä näyte viskositeetin määrittämistä varten. Näyte määritetään yleensä laboratorioissa. Markkinoille on myös tullut optisia online-mittareita, joilla voidaan määrittää viskositeetti. (Knowpulp N)

5.3.1 Liukosellun viskositeetin laboratorio määrittäminen

Viskositeetin laboratoriomäärittämiseen käytetään ISO 5351 standardia. Laboratorio määrittämisellä saadaan selvitettyä luotettavasti ja tarkasti massan viskositeetti. Laboratorio määrittämisen tulos annetaan dm^3/kg muodossa, joka on yleinen viskositeetin yksikkö selluja määrittäessä. Tulos annetaan 5 yksikön tarkkuudella. Viskositeetin määrittämiseen tarvitaan kuvassa 1. luetellut laitteet ja välineet. Kuvassa 2. on määrittämiseen vaadittava ravistelija, kuvassa 3. on viskometri ja kuvassa 4. on haude, jossa on määrittämiseen käytettävä tislattu vesi ja CED-liuos. CED-liuos on kuparietyleenidimiiniä ja sitä tarvitaan sokeakokeeseen. Tislattua vettä tarvitaan sokeakokeeseen ja viskositeetti näytteen valmistamiseen.

Viskositeetti liukosellulle saadaan laskettua kaavan 2 avulla. Viskositeetti määritetään viskositeettiputkella, jossa sen valumiseen kulunut aika otetaan ylös. Tip-pumisarvojen keskiarvon avulla saadaan selvitettyä kaavassa tarvittava n . Kaavassa $n \times C$ tuloarvo saadaan SCAN-standardin taulukosta. Viskositeetin laske- mista varten tulee suorittaa sokeakoe ja konsentraation määrittäminen, joiden ohje löy- tyy liitteestä 1. Määrittämisen ohje löytyy kokonaisuutena raportin liitteistä.

$$\text{viskositeetti} = \frac{n \times C}{\text{konsentraatio}} \quad (2)$$

2

Laitteet ja välineetKalibroitu vaaka, tarkkuus 0,0001g ja 0,001g

Muovipullo 50 ml

Kuparipalasia

Ravistaja

PumppiViskometri

Sekuntikello

Kalibroitu lämpökaappi 105°C

Haude

962-250K

Dekantterilasi 500 ml

Büchner-suppilo, halk. 100 mmSuodatinpaperi, halk. 90 mm

Annostelijat tai

täyspipetti 25 ml

KUVA 1. Viskositeetin laboratorio määrittämiseen tarvittavat laitteet ja välineet
(Merja Puhakka, Enocellin laboratorio)



Kuva 2. Ravistelija (Merja Puhakka, Enocellin laboratorio)



Kuva 3. Viskometri (Merja Puhakka, Enocellin laboratorio)



Kuva 4. Haude, jossa tislattu vesi ja CED-liuos (Merja Puhakka, Enocellin laboratorio)

5.3.2 Online-mittaus

Viskositeetin mittaus onnistuu myös optisella automaatiomittarilla, mutta sen käyttö ei ole vielä yleistynyt. Optisen mittarin ”kärsä” sijoitetaan putken sisällä kosketuksiin massan kanssa. Anturilla ammutaan massaan valoa kärsän päässä olevan linssinläpi. Valosta voidaan laskea takaisin heijastuva valon määrä, absorptio ja polarisoituminen. Monikanavaisella optisella anturilla voidaan mitata myös vaaleutta, painetta, virtausta, kappaluku, massan väriä ja johtokykyä. (Eerola, 2021)

Viskositeetin automaatiomittaus toimii laajalla sakeusalueelle. Sen takia viskositeetin mittaus voidaan sijoittaa useisiin eri paikkoihin kuitulinjalla. Optisessa mittarissa ei ole liikkuvia osia, joten se on käyttökustannuksiltaan edullinen. Myös optisen mittauksen hankinta hinta on edullinen verrattuna muihin automaatiomittaus sovellutuksiin. (Eerola, 2021)

6 ASKELVASTEKOE

6.1 Valmistelu ja periaate

Viskositeetin säätövastetta tutkiessa on toteutettava askelvastekoe, joka pyritään toteuttamaan mahdollisimman muuttumattomissa olosuhteissa. Ideana on muuttaa vain yhtä säätöparametria portaittain ja mitata muutokset. Näin saadaan selville säätövaste. Peroksidivaiheessa tärkeimmät viskositeettiin vaikuttavat tekijät ovat reaktorin lämpötila ja vetyperoksidiannos. Viskositeetin tason muuttumista tutkitaan muuttamalla portaittain, joko vetyperoksidiannosta tai reaktorin lämpötilaa. Seuraavassa taulukossa 1. on esitetty esimerkki koeajo, jossa testataan vetyperoksidin vaikutusta viskositeettiin.

TAULUKKO 1 Esimerkki askelvastekoeajosta

Tuotantotaso	Näytteet D1	Näytteet D2.	askel.	Peroksidiannoksen muutos kg/ADT	Lämpötilan muutos (°C)	aika
450-500	1	1	1.	+0,3	-	5:00
	2	2			-	6:00
	3	3	2.	+0,3	-	8:00
			3.	+0,3	-	10:00
	4	4			-	11:00
	5	5			-	13:00
		6			-	14:00
			4.	-0,9	-	15:00
	6	7			-	18:00

kuten taulukosta 1 huomataan, koeajossa pyritään muuttamaan ainoastaan yhtä säätöparametriä. Tällöin saadaan laskettua viskositeetin säätövaste muutettavalle parametrille. Koeajoissa pyritään ottamaan huomioon myös tuotantotaso, koska sen arvioitu vaikutus on huomattava.

Koeajoon ei voi suunnitella etukäteen tarkkoja muutettavia arvoja, koska koeajossa täytyy ottaa huomioon tuotannon tilanne, viskositeetin ja vaaleuden taso ja kemikaalijäännösten suuruus. Muutoksen suunta ja suuruus täytyy päättää vasta silloin, kun on tiedossa viskositeetin ja vaaleuden taso. Taulukossa 2 löytyy koeajolle asetetut raja-arvot.

TAULUKKO 2 Askelvastekoeajolle asetetut rajat

Reaktorin lämpötila	68–80 °C
Lämpötilan Max muutos/askel	± 1,5 °C
H ₂ O ₂ -annoksen alue	1,5 Kg/ADT - 3,0 Kg/ADT
H ₂ O ₂ -annoksen Max muutos/askel	± 0,3 Kg/ADT
P-vaiheen jälkeinen vaaleuden minimi	89,5 %
H ₂ O ₂ -jäännös	30–60 mg/l
Viskositeetin raja P-vaiheessa	430–490 DM ³ /Kg
Viskositeetin raja tuotteessa	420–500 DM ³ /Kg

P-vaihetta säädetään lämpötilan, vetyperoksidiannoksen, NaOH-annoksen ja sakeuden avulla. Riittävällä reaktorinlämpötilalla taataan peroksidin tehokas toiminta. Lämpötila pyritään pitämään 68–80 °C välillä, koska silloin reaktion teho on parhaimmillaan. NaOH-annos on P-vaiheessa automaattiosäädöllä pH:n perässä. NaOH-annostuksella taataan sopiva pH reaktorissa. Sakeudella voidaan laimentaa seosta, jolloin voidaan pienentää peroksidin vaikutusta viskositeettiin. Sakeudella säätäminen ei ole kuitenkaan parastapa säätää P-vaihetta, koska silloin kallista kemikaalia käytetään turhaan. Sakeuden muuttaminen tapahtuu vedellä. H₂O₂-annos pyritään pitämään 1,5 kg/ADT - 3,0 kg/ADT välillä.

Koeajossa ei voida vaikuttaa tuotannon tilanteeseen. P-vaihe on linjaston viimeinen vaihe, jolloin siellä pitää säätää sen mukaan mitä sinne tuleva massa on. Koeajossa täytyy ottaa huomioon etenkin P-vaiheeseen tulevan massan viskositeetin taso ja vaaleus, kun mietitään askelluksen suuntaa ja suuruutta. Mikäli vaaleuden taso on korkealla, on mahdollista laskea lämpötilaa tai H₂O₂-annosta. Mikäli vaaleuden taso on alhainen, on nostettava lämpötilaa tai H₂O₂-annosta. Sama periaate pätee myös viskositeetin tason suhteen. P-vaiheen jälkeinen vaaleuden raja on 89,5 %. Viskositeetin raja P-vaiheessa on 430 dm³/kg – 490 dm³/kg.

Koeajossa otetaan labraan taulukon 3 mukaisia näytteitä, joiden avulla voidaan määrittää säätövasteet. Automaatiomittauksista saadaan D2- ja P-vaiheen vaaleudet, sakeudet, tuotantovauhti, kemikaaliannosten suuruus ja lämpötilat.

TAULUKKO 3 Askelvastekoeajossa labraan otettavat näytteet

D1-vaiheen jälkeen otettavat näytteet	P-vaiheen jälkeen otettavat näytteet
Viskositeetti	Viskositeetti
	H ₂ O ₂ -jäännös
	NaOH-jäännös
	pH

P-vaiheessa reaktiolla odotetaan olevalla viivettä reilusti pidempään, kuin itse massan viipymäaika reaktorissa. Viiveen aiheuttaa suodoskierrat, jotka ei muutu heti tehdyn muutoksen jälkeen. Viiveeseen vaikuttaa odotetusti myös tuotantotaso. Koska viivettä odotetaan olevan, on laboratorioon otettavat mittaukset otettavat muutoksesta useamman tunnin kuluttua muutoksesta. Viiveen selvittämiseksi otetaan säädön muutoksen jälkeen useampi näyte ennen uutta säätöä.

6.2 H₂O₂- askelvastekoeajot

Kun selvitetään H₂O₂-annoksen vastetta viskositeettiin, säädetään ainoastaan H₂O₂-annosta ja pidetään muut säätöparametrien arvot mahdollisimman muuttumattomina. Näin saadaan selville H₂O₂-annoksen vaste viskositeettiin. H₂O₂-annoksen askeltaminen aloitetaan 0,3 kg/ADt muutoksilla ja koeajon loppua kohden muutoksen suuruutta kokeillaan isommilla askeleilla.

H₂O₂-annoksen nostaminen teorian mukaan pitäisi kasvattaa viskositeetin deltamuutosta, eli reaktoriin tulevan ja lähtevän viskositeetin erotus kasvaa. H₂O₂-annoksen pienentäminen pienentää viskositeetin deltamuutosta, eli tulevan ja lähtevän viskositeetin erotus pienenee. Näiden muutosten pitäisi olla suunnilleen samansuuruisia, eli muutoksen suunnalla ei pitäisi olla väliä. Näiden asioiden odotetaan tapahtuvan askelvastekoeajossa.

H₂O₂-jäännökset todennäköisesti kasvavat hetkellisesti muutoksen jälkeen, jos H₂O₂-annostusta kasvatetaan. H₂O₂-jäännöksiä odotetaan vaikuttavan vaahteeseen nostavasti varastotornissa. H₂O₂-annoksen säätämisen vaikutus suhteessa tuotantotason laskuun odotetaan olevan suuri.

Tällä tarkoitetaan sitä, että kun säädetään samansuuruinen askellus H₂O₂-annosta pieneen tuotantoon, on vaikutus suhteessa suurempi kuin samalla askelluksella korkeaan tuotantotasoon.

6.3 Lämpötila askelvastekoeajot

Lämpötilan vaikutusta viskositeettiin tutkittaessa muutetaan P-vaiheen reaktorin lämpötilaa asteittain. Askelluksen aikana muut säätöparametrien arvot pyritään pitämään mahdollisimman muuttumattomina, lukuun ottamatta NaOH-annostusta, joka säätää pH:ta. Lämpötilaa testataan aluksi yhden asteen muutoksilla ja koeajon loppua kohden muutoksen suuruutta kasvatetaan.

Lämpötilan kasvattamisen odotetaan kasvattavan viskositeetin deltamuutosta, eli reaktoriin tulevan ja lähtevän viskositeetin erotus kasvaa. Lämpötilan tiputtamisella pitäisi olla teorian mukaan käänteinen vaikutus. Tuotanto tason vaikutus suhteessa säädön muutokseen odotetaan olevan vähäinen.

Lämpötilan nostolla pitäisi olla vaikutus H₂O₂-jäännöksen suuruuteen, koska teoriassa lämpötilan nostaminen pitäisi tehostaa peroksidi reaktiota. Tämän vaikutuksen suuruudesta ei ole ennalta kovin tarkkaa käsitystä. Lämpötilan noston pitäisi myös vaikuttaa vaaleuteen nostavasti edellä mainitun asian takia.

7 TULOKSET

7.1 H₂O₂-askelvastekoeajot

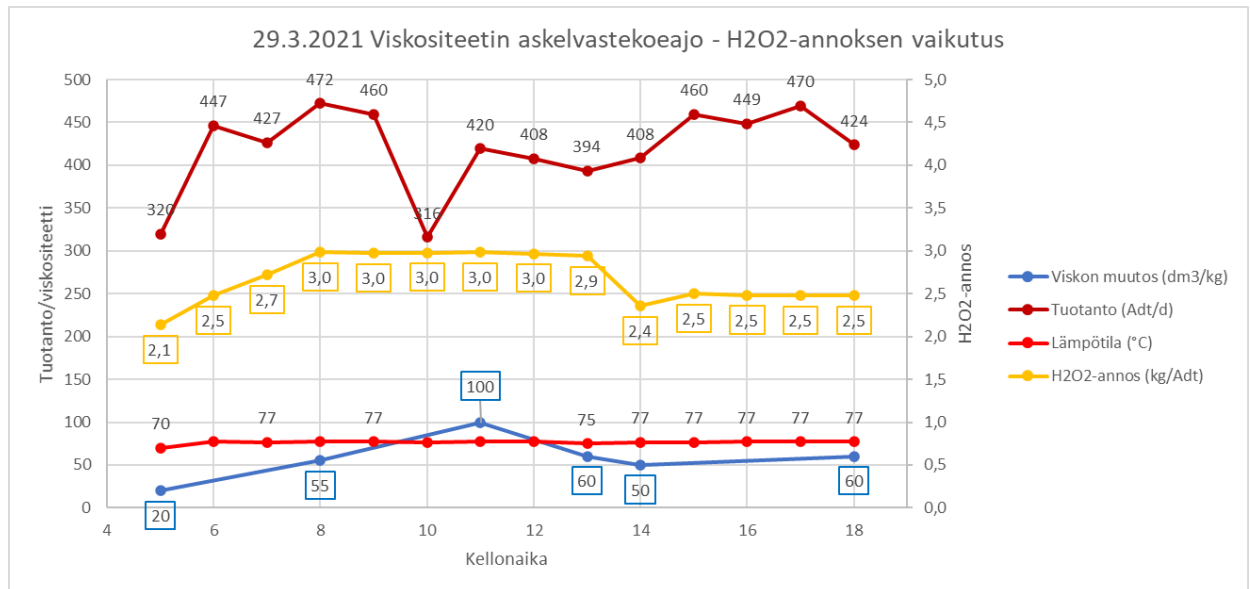
Askelvastekoeajosta saatiin järkevät säätövasteet vetyperoksidille. Taulukossa 4 on askelvastekoeajon tulokset vetyperoksidin suhteen. Taulukon tulokset ovat kilon (kg/ADt) vetyperoksidiannoksen muutosta vastaava viskositeetin deltamuu-
tos. Kuten taulukosta huomataan, on säädöllä viivettä aina kuuteen tuntiin asti. Suurin muutos saavutetaan, kun säädöstä on kulunut kolme tuntia, mutta lopullinen muutos saavutetaan usein vasta kuuden tunnin kuluttua. Tulokset ovat las-
kettu kaikista H₂O₂-annostuksen askelvastekoeajoista. Tulokset ilmoitettu kes-
kiarvona ja mediaanina.

TAULUKKO 4 Askelvastekoeajon vetyperoksidin säätövaste tulokset

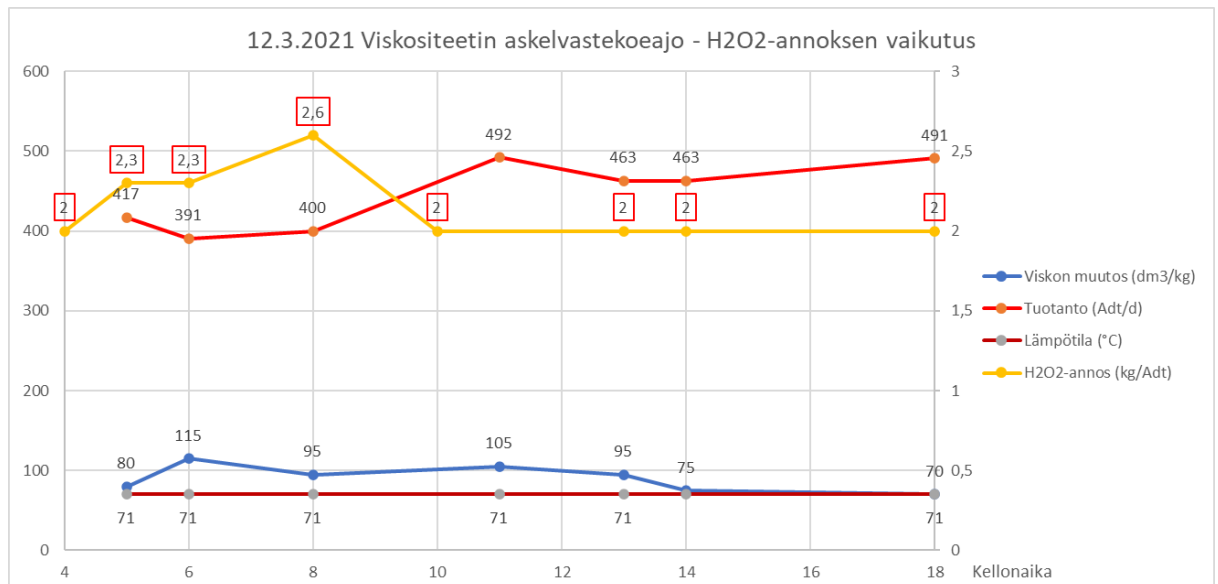
Kilon peroksidiannoksen muutosta vastaava viskositeetin muutos		
	Vaste 3h	Vaste 6h
Keskiarvo	62 dm ³ /kg	78,9 dm ³ /kg
Mediaani	50 dm ³ /kg	79,1 dm ³ /kg

Tulokset osoittautuivat teorian kaltaisiksi. Viskositeetin deltamuu-
tos kasvoi kemi-
kaaliannostusta nostamalla ja päinvastoin. H₂O₂-annostuksen kasvattamisella
oli hetkellinen alentava vaikutus pH:n suuruuteen. H₂O₂-annoksen nostaminen
tai laskeminen 0,3 kg/ADt vaikutti viskositeetin deltamuu-
tokseen n. 15 dm³/kg –
18 dm³/kg.

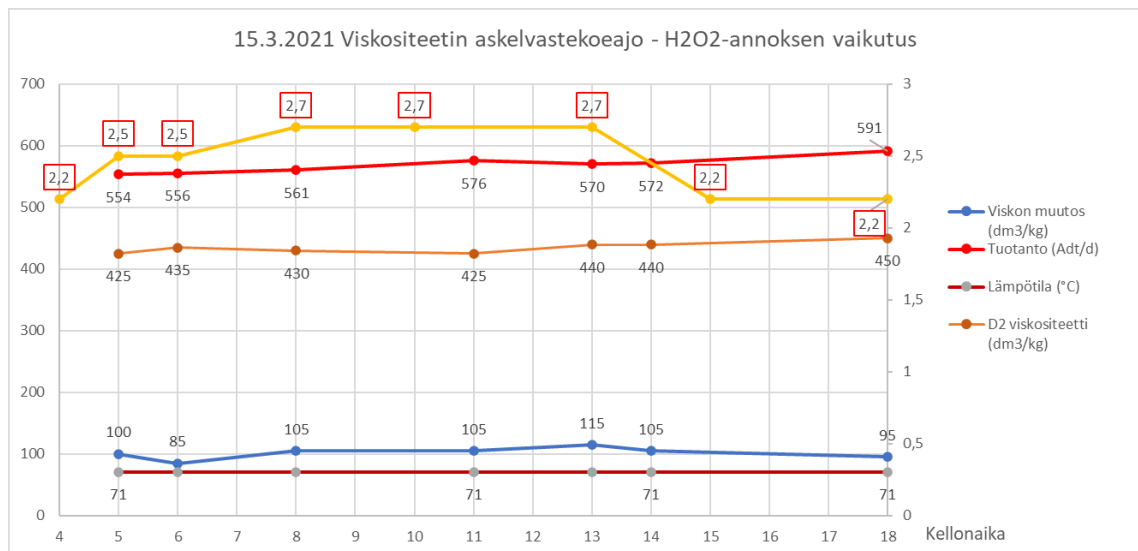
Tuotantotaso vaikutti odotetusti säätövasteeseen. Mitä pienempi tuotannon
vauhti, sitä isompi oli muutoksen vaikutus. Keskiarvoa isompi tuotannon vauhti ei
vaikuttanut muutoksen suuruuteen yhtä suuresti. Alla havainnollistavia kuvioita
(Kuviot 1–6) koeajopäivien kuluista. Kuvioissa H₂O₂-annos on toissijaisella ak-
selilla, joka löytyy kuvioiden oikeasta reunasta. Kuvioiden ensisijaisilla y-akse-
leilla on tuotanto (ADt/d), lämpötila (°C) ja viskositeetin deltamuu-
tos (dm³/kg).



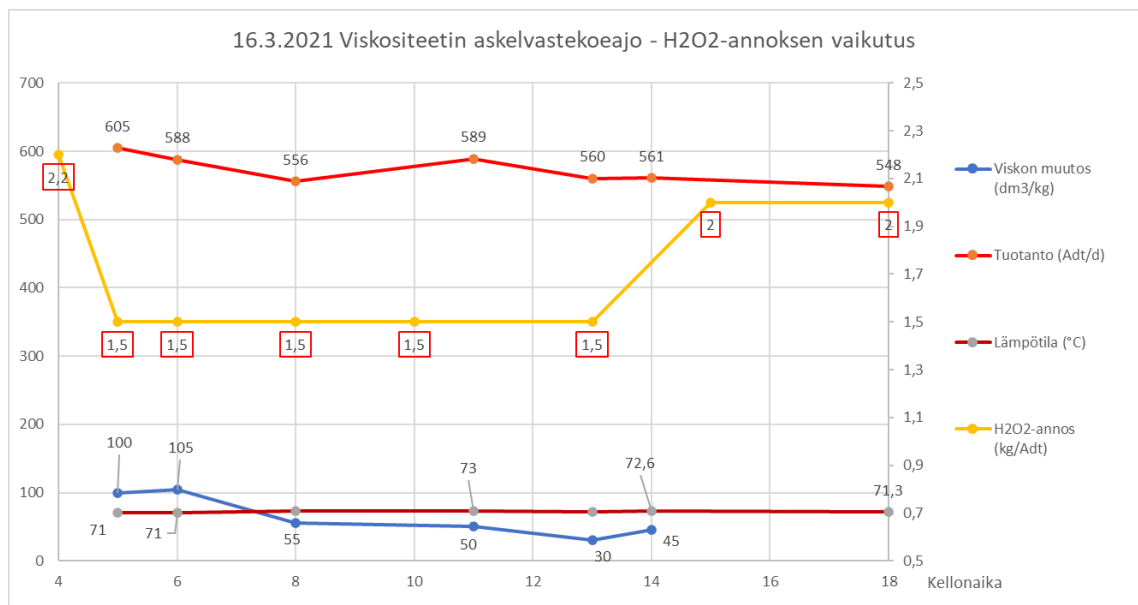
KUVIO 1. Viskositeetin askelvastekoeajo 29.3.2021, H2O2-annoksen vaikutus



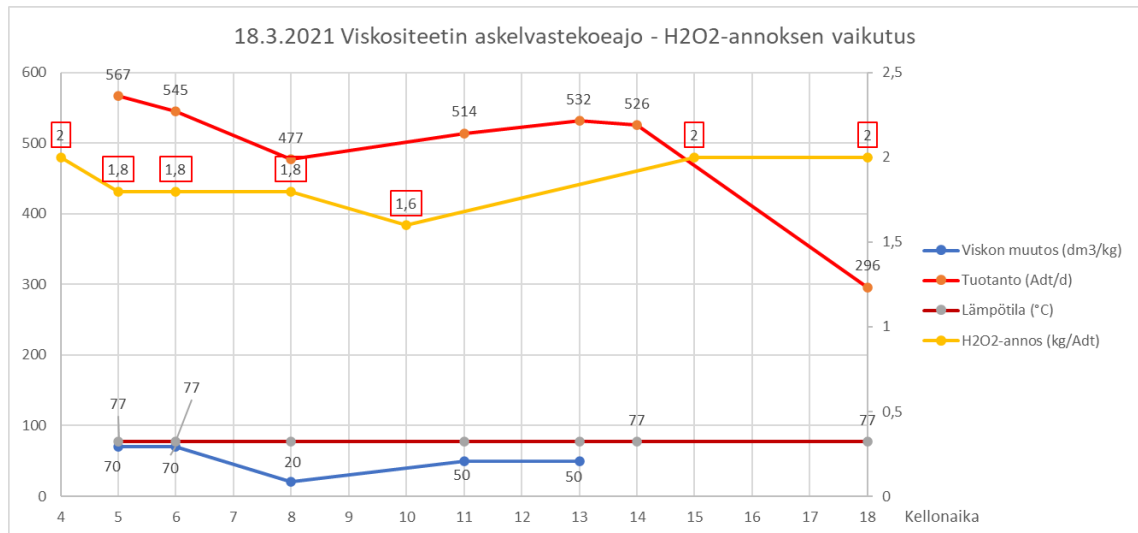
KUVIO 2. Viskositeetin askelvastekoeajo 12.3.2021, H2O2-annoksen vaikutus



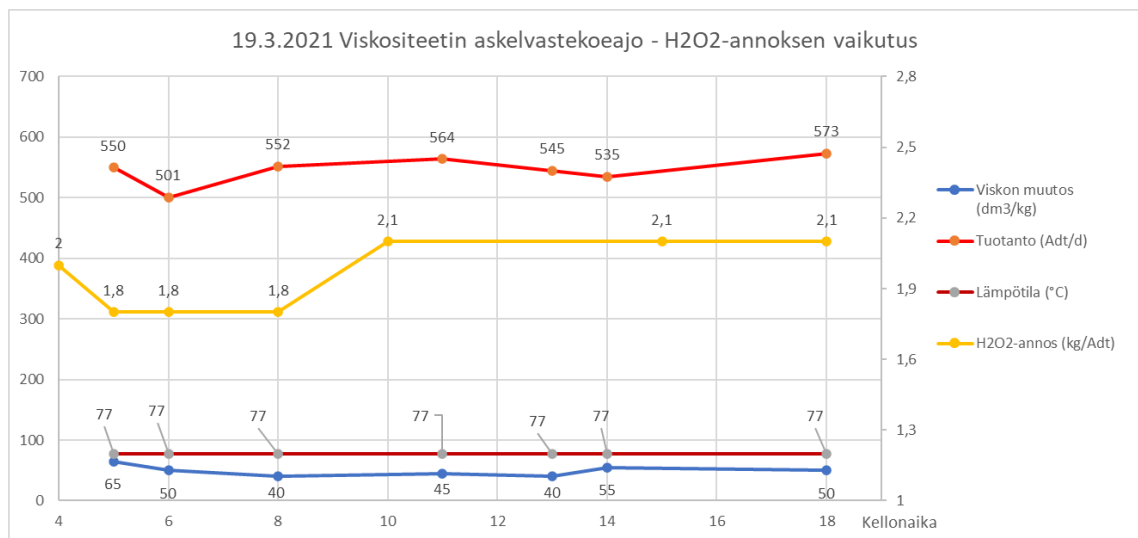
KUVIO 3. Viskositeetin askelvastekoeajo 15.3.2021, H2O2-annoksen vaikutus



KUVIO 4. Viskositeetin askelvastekoeajo 16.3.2021, H2O2-annoksen vaikutus



KUVIO 5. Viskositeetin askelvastekoeajo 18.3.2021, H2O2-annoksen vaikutus



KUVIO 6. Viskositeetin askelvastekoeajo 19.3.2021, H2O2-annoksen vaikutus

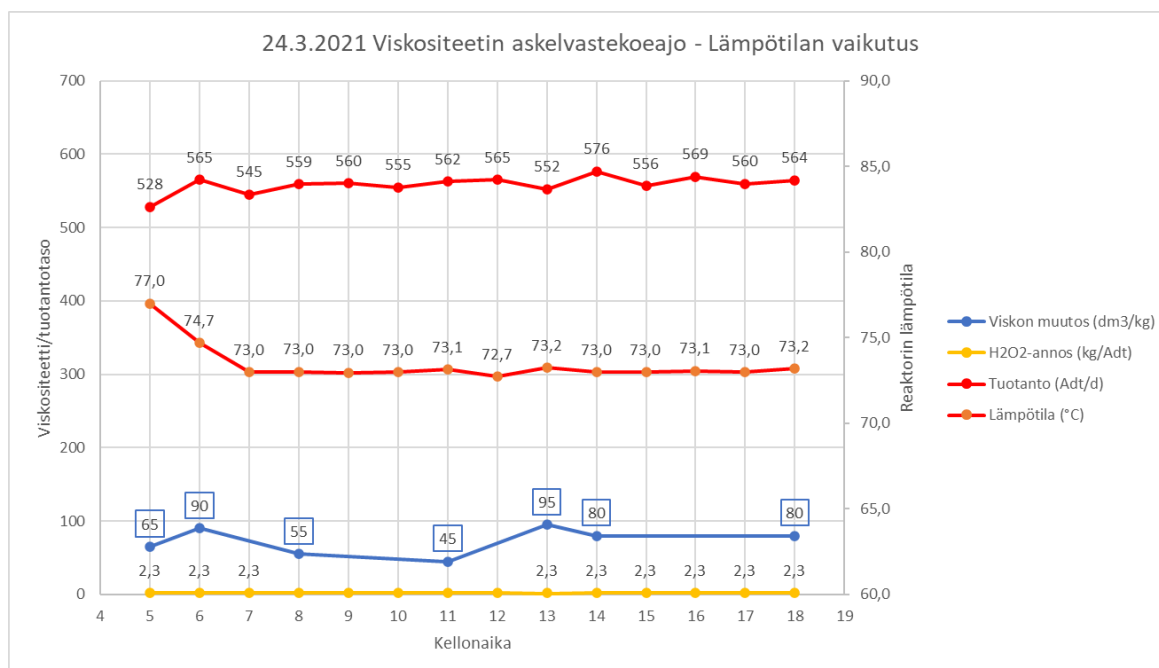
7.2 Lämpötila-askelvastekoeajot

Lämpötilan vaikutus viskositeettiin oli yllättävän pieni. Taulukossa 5 on lämpötilan askelvastekoeajoista kootut tulokset. Tulokset on ilmoitettu keskiarvona ja medianina. Lämpötilan muuttaminen asteella vaikutti n. 5 dm³/kg viskositeetin delta-muutokseen. Viive oli havaittavissa myös lämpötilan muutoksissa. Lopullinen muutos saavutettiin n. 6 h kuluttua säädöstä. Viiveen suuruus kuitenkin vaihteli laajasti koeajojen aikana, joten kuuden tunnin viive on keskiarvo lämpötilan aiheuttamalle muutokselle.

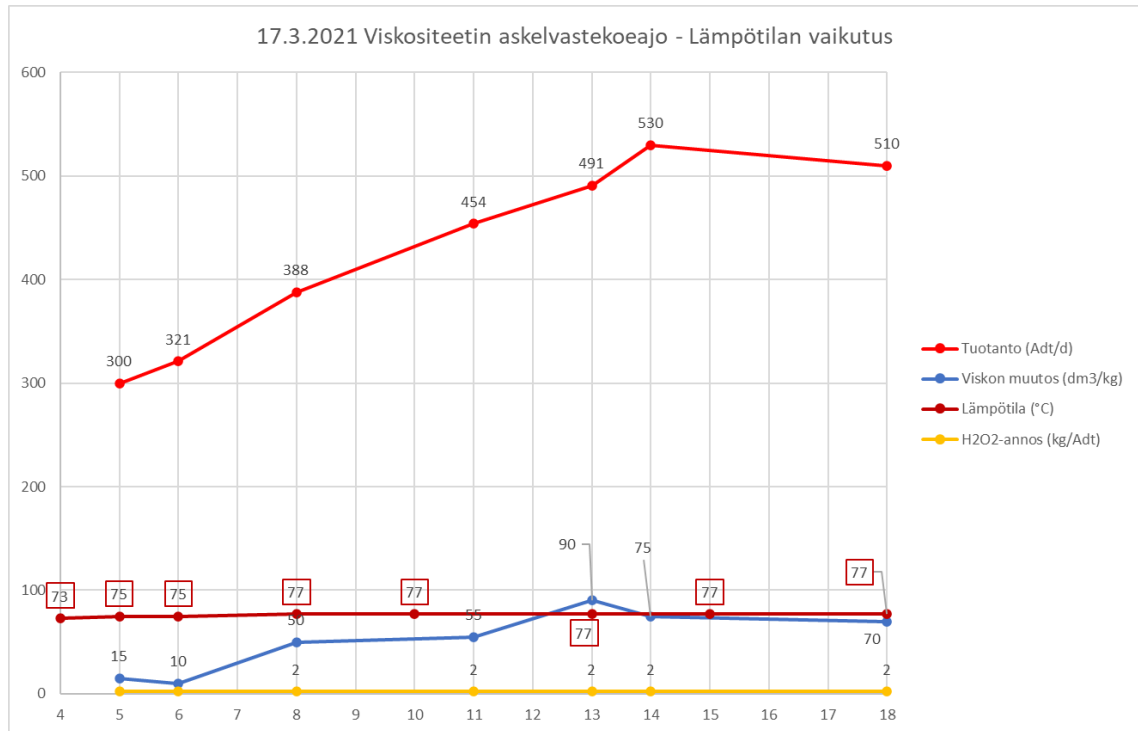
TAULUKKO 5. Asteen lämpötilan muutosta vastaava viskositeetin muutos

Asteen lämpötila muutosta vastaava viskositeetin muutos		
	Vaste 3h	Vaste 6h
Keskiarvo	-3,21	5,91
Mediaani	1,25	5

Lämpötilan muuttamisella ei ole kovin tehokasta hallita viimeistä alkalivaihetta. On tehokkaampaa pitää lämpötilan taso tarpeeksi korkealla, jolloin taataan vetyperoksidin tehokas reagointi. Lämpötilan kasvattamisella oli koeajojen aikana positiivinen vaikutus vaaleuteen. Alla on kaksi kuviota (kuviot 7. ja 8.), jotka havainnollistavat askelvastekoeajon kulkua lämpötilan vasteita tutkittaessa. Kuvioissa P-vaiheen reaktorin lämpötila on toissijaisella akselilla, joka löytyy kuvioiden oikeasta reunasta. Kuvioiden ensisijaisilla y-akseleilla on tuotanto (ADt/d), H₂O₂-annos (kg/ADt) ja viskositeetin deltamuutos (dm³/kg).



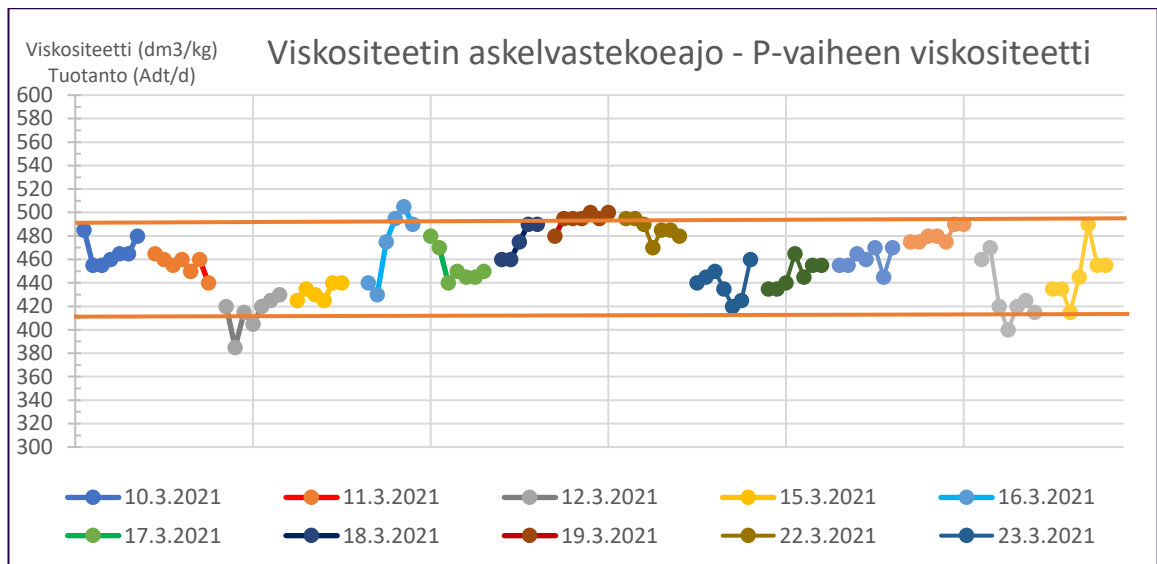
KUVIO 7. 24.3.2021 Viskositeetin askelvastekoeajo, lämpötilan vaikutus



KUVIO 8. 17.3.2021 Viskositeetin askelvastekoeajo, lämpötilan vaikutus

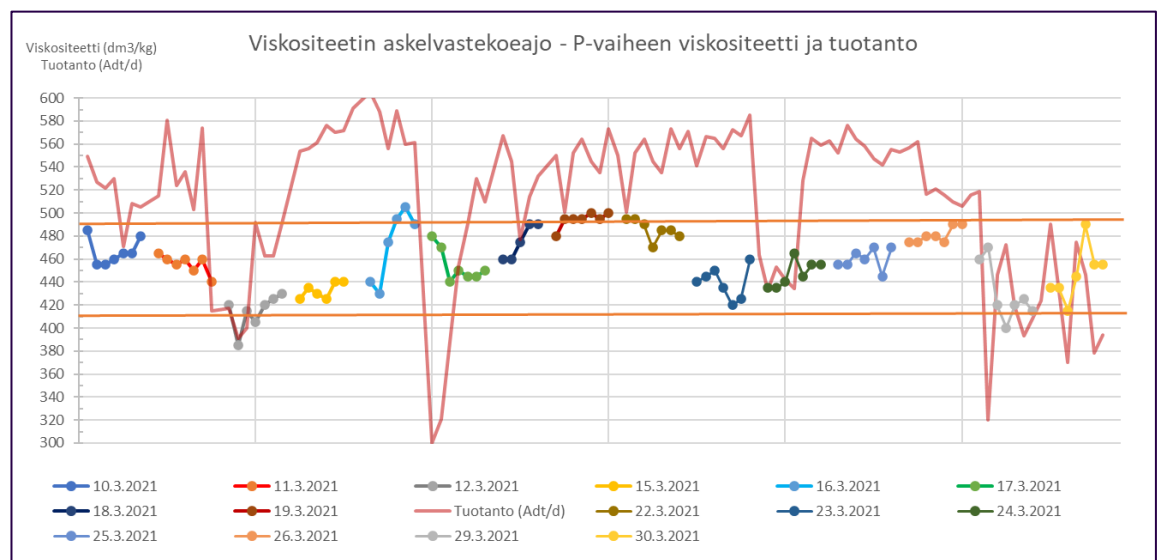
7.3 Askelvastekoeajo kokonaisuutena

Viskositeetin askelvastekoeajo oli kokonaisuudessaan onnistunut. Lämpötilalle ja H₂O₂-annokselle saatiin suuntaa antavat säätövasteet. Myös alilaadulta vältyttiin koeajojen aikana, kuten kuviosta 9. voidaan todeta. Kuvaajassa on merkitty oransseilla viivoilla viskositeetin laadun rajat p-vaiheessa. Koeajon kaikki tulokset löytyvät taulukoina raportin liitteistä 2–5.



KUVIO 9. Viskositeetin askelvastekoeajo, P-vaiheen viskositeetti

Viskositeetin taso seurasi koeajojen aika suhteellisesti tuotannontasoa. Kuviossa 10. on askelvastekoeajojen viskositeetti p-vaiheessa (dm³/kg) ja valkaisu- tuotanto (ADt/d). Tämä johtuu todennäköisesti säädön viiveestä, jolloin viskositeetin taso pääsee nousemaan samassa suhteessa nousevan tuotanto vauhdin kanssa.



KUVIO 10. Viskositeetin askelvastekoeajo, P-vaiheen viskositeetti ja tuotanto

H₂O₂-jäännöksen vaikutuksen suuruus vaaleuteen varastotornissa oli yllättävän suuri. H₂O₂-jäännöksen vaikutus oli keskiarvona 0,0105 %/(ml/l), mikä tarkoittaa, että 100 ml/l H₂O₂-jäännöksellä vaaleus nousee varastotornissa n. 1 %. Koeajojen aikana H₂O₂-jäännös oli keskimäärin 51 ml/l ja vaaleuden nousu varastotornissa n. 0,52 %. Taulukossa 6. on H₂O₂-jäännöksen vaikutus vaaleuteen varastotornissa. Tulokset on laskettu keskiarvona koko askelvastekoeajon ajalta.

TAULUKKO 6. H₂O₂-jäännöksen vaikutus vaaleuteen varastotornissa

H ₂ O ₂ -jäännöksen vaikutus vaaleuteen varastotornissa		
	D2 H ₂ O ₂ - jäännös	H ₂ O ₂ -jäännöksen vaikutus vaaleuteen
Keskiarvo	51,08 ml/l	0,0105 %/(ml/l)

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Askelvastekoeajo sujui hyvin ja sitä voidaan pitää onnistuneena. Säätovasteet selvitettiin vaadittavalla tarkkuudella vetyperoksidille ja lämpötilalle. Koeajosta ei aiheutunut haittaa tuotannolle, koska alilaatua ei syntynyt yhtään koeajon aikana. Koeajon tulokset ovat myös teoriaa tukevia, joten suurilta yllätyksiltä vältyttiin.

Askelvastekoeajosta saadut tulokset ovat suhteellisen lyhyeltä ajalta, joten koeajosta saadut säätovasteet ovat ainoastaan suuntaa antavia. Tärkeintä säädön kannalta on se, että kuinka suurina tai pieninä säätovasteet ovat kokoluokaltaan. Tuloksia voidaan siis hyödyntää säädössä ja sitä kautta tehostaa P-vaiheen viskositeetin säätöä.

Säätovasteiden tarkkuutta voisi tutkia pidemmältä ajanjaksolta. Tarkastelu vaatisi kuitenkin tiheämmin otettavat laboratorio näytteet, joten tämä vaatisi erillistä koeajoa. Työn tuloksista kuitenkin ilmeni, että lämpötilalla ei ole tehokasta säätää P-vaiheen viskositeettia normaalissa tuotannontilanteessa. Normaalissa tuotannon tilanteessa lämpötila kannattaa pitää kemikaalin reagoimisen suhteen optimaalisella tasolla, jolloin käytetystä vetyperoksidiannoksesta saadaan kaikki hyöty irti.

Työn tulosten mukaan on järkevin pyrkiä säätämään viskositeettia P-vaiheessa vetyperoksidiannoksen avulla. Normaali olosuhteissa viskositeetti tason muutoksiin voidaan reagoida ainoastaan kemikaaliannoksen muuttamisella. Tuotannon katkoissa tai todella pienellä tuotannon vauhdilla voidaan joutua tiputtamaan myös lämpötilaa, jottei viskositeetin taso ajaudu rajojen alapuolelle.

Koeajossa vältettiin alilaatu, mikä johtuu osalta tiheästä viskositeetin mittauksesta. On selvää, että tiheällä viskositeettitason seurannalla voidaan reagoida vaadittavalla nopeudella viskositeetin muutoksiin välttämällä alilaatu. Tulevaisuudessa alilaadun välttämiseksi voisi tihentää viskositeetin laboratorio määrityksiä, ainakin tuotannon katkojen jälkeen.

Askelvastekoeajon tuloksista ilmeni myös H₂O₂-jäännöksen jälki vaalentava vaikutus varastotornissa. Ennen koeajoja oli tiedossa, että H₂O₂-jäännös voi vaikuttaa varastotornissa vaaleuteen. Koeajo todisti tämän oletuksen, mikä mahdollistaa tulevaisuudessa tämän tiedon hyödyntämisen.

Automaatiomittauksen hyödyntämiseen ei tämän koeajon aikana saatu selkeää vastausta. Tämä johtui osalta siitä, että uusi viskositeetin optinen mittari oli vielä kalibroinnissa, eikä tästä johtuen antanut tarkkoja tuloksia. Kun mittari on kalibroitu, voidaan P-vaiheen säätöä kokeilla viskositeetin automaatiomittauksen avulla. Ongelmaksi voi tulla mittauksen paikka, joka sijaitsee vasta varastotornin jälkeen. Varastotornissa viskositeetin suuruus tasoittuu, joten mitattu viskositeettitaso ei kerro suoraan P-vaiheessa ajettua. Tasaisella ajolla säätämisen pitäisi onnistua, kunhan automaatio mittaus mittaa viskositeetin luotettavasti.

LÄHTEET

Afflekt, K. 2010. Viskositeetin mittaaminen pietsosähköherätteisellä värähtelijällä. Fysiikan laitos. Jyväskylän yliopisto, Pro gradu -tutkielma

Divisioonat. n.d. Stora Enso. Luettu 26.4.2021, <https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/our-divisions>

Eerola Mika. 2021. Sales Development Manager. Satron. Haastattelu 5.3.2021. Haastattelija Kangas, J. Tampere

Enocell. n.d. Stora Enso. Luettu 28.4.2021, <https://www.storaenso.com/en/about-stora-enso/stora-enso-locations/enocell-mill>

Hakkila, P., Teräs T., Hakkarainen, A.E., Kärkkäinen, M., Niiranen, M., Kukkonen, K., Palenius, I., Virkola, N., Pikka, O., Keitaanniemi, O., Laine, J., Alhonen, E., Kettunen, J. Mäkeläinen, M., Paulapuro, H., Vaarasalo, J., Mannström, B., Kurronen, S., Männistö, H., Leislahti, J., Lehikoinen, E., Vahala, R., Isotalo, I., Penttilä, M., Hänninen, E., Soininen, M., Siltanen, K., Kekki, R., Leppäkoski, H. & Lindholm, C-A. 1983. Puumassan valmistus. Turku: OY Turun Sanomat

Historia. n.d. Stora Enso. Luettu 26.4.2021. <https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/our-history>

Knowpulp A, Valkaisu-yleistä, luettu 13.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/1_general/frame.htm

Knowpulp B, Valkaisu, Klooridioksidivaiheet, luettu 13.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/3_process/frame.htm

Knowpulp C, valkaisu, Alkalivaiheet, luettu 16.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/3_process/frame.htm

Knowpulp D, valkaisu, Otsonivaihe, luettu 16.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/3_process/frame.htm

Knowpulp E, valkaisu, Peroksidivaihe, luettu 16.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/3_process/frame.htm

Knowpulp F, Kuitulinja, Valkaisu, Valkaisunkemikaalit, Klooridioksidi, luettu 16.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/14_clo2/frame.htm

Knowpulp G, Kuitulinja, Valkaisu, Valkaisukemikaalit, Happi, luettu 16.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/15_o2/frame.htm

Knowpulp H, Kuitulinja, Valkaisu, Valkaisukemikaalit, Otsoni, Luettu 16.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/16_o3/frame.htm

Knowpulp I, Kuitulinja, Valkaisu, Valkaisukemikaalit, Vetyperoksidi, Luettu 19.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/17_h2o2/frame.htm

Knowpulp J, Kuitulinja, Valkaisu, Valkaisukemikaalit, Rikkihappo, luettu 19.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/19_rikkihappo/frame.htm

Knowpulp K, Kuitulinja, Valkaisu, Valkaisukemikaalit, Rikkidioksidi, luettu 19.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/21_so2/frame.htm

Knowpulp L, Kuitulinja, Valkaisu, Valkaisukemikaalit, Natriumhydroksidi, luettu 19.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/bleaching/13_naoh/frame.htm

Knowpulp M, Massatyypit, Liukosellu, luettu 21.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulp_grades/1_pulps/1_bleached_pulps/4_dissolved_pulp/frame.htm

Knowpulp N, Massanlaatu, viskositeetti, luettu 21.4.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulp_grades/4_quality/3_uniformity/determine_during/viskositeetti/frame.htm

Knowpulp O, Massanlaatu, Vaaleus, luettu 17.5.2021, http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulp_grades/4_quality/3_uniformity/determine_during/vaaleus_mea/frame.htm

Tietoa ja lukuja. n.d. Stora Enso. luettu 26.4.2021. <https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/facts-and-figures>

LIITTEET

Liite 1. Viskositeetin laboratoriomäärityksen ohje

(1/3)

Enocellin tehdas

Tekijä: Merja Puhakka
päivitetty 12.9.2019/MPU

pvm: 16.06.2011

VISKOSITEETTI

1

Viitemenetelmä/standardi: ISO 5351:2004

2

Laitteet ja välineet

Kalibroitu vaaka, tarkkuus 0,0001g ja 0,001g
 Muovipullo 50 ml
 Kuparipalasia
 Ravistaja
 Pumpetti
 Viskometri
 Sekuntikello
 Kalibroitu lämpökaappi 105°C
 Haude 962-250K
 Dekanterilasi 500 ml
 Büchner-suppilo, halk. 100 mm
 Suodatinpaperi, halk. 90 mm
 Annostelijat tai
 täyspipetti 25 ml

3

Reagenssit Kuparietyleenidiamiini CED-liuos 1,0 M

4

Analysin suoritus Punnitaan sopiva määrä massaa kierrekorilla varustettuun 50 ml polyeteenipulloon. Punnittava määrä on:

Oletettu viskositeetti	Punnittava massamäärä
<u>400 - 650</u>	0,25 g
<u>651 - 850</u>	0,20 g
<u>851 - 1100</u>	0,15 g

Samalla punnitaan toinen erä (n. 2-3 g) kuiva-aine määrittystä varten Pulloon lisätään 4-5 kpl puhtaita kuparipalasia ja 25 ml tislattua vettä. Ravistellaan ravistelulaitteessa n. 10 min. Lisätään 25 ml CED-liuosta, poistetaan pullosta kaikki jäljelle jäänyt ilma puristelemalla pulloa ja sulkemalla korkki tiiviisti ja ravistellaan koneellisesti 20 min. Tämän jälkeen asetetaan pullo 25 °C:een vesihauteeseen 25



(2/3)

minuutiksi. Vesihauteesta otettua pulloa ravistellaan käsin. Imetään liuos viskositeettiputkeen, jonka vaipalla kiertää 25 °C:n vesi. Mitataan aika, jonka liuksen pinta tarvitsee valuakseen viirvojen välisen matkan. Tehdään rinnakkaismääritys. Rinnakkaismääritykset saavat poiketa 2 % keskiarvosta.

Määrän massan esikäsittely: Massa pestään ja suodatetaan Büchner-suppilossa suodatinpaperille imun avulla. Kuivataan massakakkaraa lämpökaapissa (105 °C) n.30 minuuttia ja ilmastoidaan n.10 minuuttia.

Laskut
$$n = \frac{\text{putkivakio} \times \text{tippumisaikojen keski arvo}}{\text{sokeakoe}}$$

Putkivakio on putkikohtainen ja annettu putken kyljessä. Sokeakoe on liuoskohtainen ja annettu pullon kyljessä.

$$\text{konsentraatio} = \frac{\text{abs. kuiva massa, g}}{50\text{ml}}$$

$$\text{viskosi teetti} = \frac{n \times C}{\text{konsentraatio}}$$

$n \times C$ = suhteellisen viskositeetin vastaava tuloarvo saadaan SCAN-standardin taulukosta (liite 1).

Tavoite: mänty ECF 600
koivu ECF 700

Jos tavoite alitetaan, määritetään viskositeetti välittömästi uudelleen sekä uudesta näytteestä että tavoitteen alittaneesta näytteestä.

5

Tulostus

5 yksikön tarkkuudella (dm^3/kg)

6

Raportointi

Optivision, Laatupäiväkirja (Quality diary)

7

Työturvallisuuteen liittyvät

- Käytetään suojakäsineitä.
- Jäteliuos kerätään muovikanisteriin ja lähetetään hävitettäväksi ohjeen mukaan.



8

Liittyvät ohjeet

CED-liuos 1M: SOKEAKOE JA PUTKIVAKIO

1

Laitteet ja välineet	Vaaka (tarkkuus 0,1 g) Viskosimetrin täyttäjä Viskositeettiputki 1 cm ³ Viskositeettiputki 2 cm ³ Sekunttikello Pulloravistin Vesihaude Termostaatti Muovipullo 50 ml Annostelija 2 kpl 25 ml	962-004 tai 962-005
-----------------------------	---	-------------------------------------

2

Reagenssit	Tislattu vesi Glyseroli, tekn. CED 1 M valmis liuos
-------------------	---

3

Sokeakoe	Sekoitetaan 25 ml CED-liuosta ja 25 ml tislattua vettä, ravistellaan 20 min. Seosta pidetään kappa-altaassa 25 min 25 °C:ssa. Liuos imetään 2 cm ³ :n viskositeettiputkeen, tiputetaan kaksi kertaa, mitataan aika, jossa liuoksen pinta valuu viivojen välisen matkan. Aikojen keskiarvo on sokeakoe.
-----------------	---

Putkivakion määrittäminen

Punnitaan 65 g glyserolia ja 35 g tislattua vettä. Sekoitetaan hyvin. Mitataan valumisajat 1 cm³:n ja 2 cm³:n putkilla.

Putkivakio = 2 cm³:n putken valumisaika / 1 cm³:n putken valumisaika.

Liitteet

Liite1, Viskositeetti, suhteellisen arvon vastaava tulo



Liite 2. Askelvastekoeajon viskositeetti määrittäykset.

(1/4)

Viskositeetti mittaukset							
Pvm.	(10.3.2021)						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	565			Näyte 1	485	
	Näyte 2	595			Näyte 2	455	
	Näyte 3				Näyte 3		
	Näyte 4	550			Näyte 4	460	
	Näyte 5	530	14:30		Näyte 5	465	14:30
	Näyte 6	530	18:00		Näyte 6		
					Näyte 7	480	18:00
Pvm.	11.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	550			Näyte 1	465	
	Näyte 2	550			Näyte 2	460	
	Näyte 3	550			Näyte 3	455	
	Näyte 4	535			Näyte 4	460	
	Näyte 5	545			Näyte 5	450	
	Näyte 6	550	18:00		Näyte 6	460	14:30
					Näyte 7	440	18:00
Pvm.	12.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	500	5:00		Näyte 1	420	5:00
	Näyte 2	500	6:00		Näyte 2	385	6:00
	Näyte 3	510	8:00		Näyte 3	415	8:00
	Näyte 4	510	11:00		Näyte 4	405	11:00
	Näyte 5	515	13:00		Näyte 5	420	13:00
	Näyte 6	500	14:30		Näyte 6	425	14:30
					Näyte 7	430	18:00
Pvm.	15.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	525	5:00		Näyte 1	425	5:00
	Näyte 2	520	6:00		Näyte 2	435	6:00
	Näyte 3	535	8:00		Näyte 3	430	8:00
	Näyte 4	530	11:00		Näyte 4	425	11:00
	Näyte 5	555	13:00		Näyte 5	440	13:00
	Näyte 6	545	18:00		Näyte 6	440	14:00
					Näyte 7	450	18:00
Pvm.	16.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	540	5:00		Näyte 1	440	5:00
	Näyte 2	535	6:00		Näyte 2	430	6:00
	Näyte 3	530	8:00		Näyte 3	475	8:00
	Näyte 4	545	11:00		Näyte 4	495	11:00
	Näyte 5	535	13:00		Näyte 5	505	13:00
	Näyte 6	510	18:10		Näyte 6	490	14:00
					Näyte 7	490	18:10

(2/4)

17.3.2021							
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	495	5:00		Näyte 1	480	5:00
	Näyte 2	480	6:00		Näyte 2	470	6:00
	Näyte 3	490	8:00		Näyte 3	440	8:00
	Näyte 4	505	11:00		Näyte 4	450	11:00
	Näyte 5	535	13:00		Näyte 5	445	13:00
	Näyte 6	520	18:00		Näyte 6	445	14:00
					Näyte 7	450	18:00
Pvm.	18.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	530	5:00		Näyte 1	460	5:00
	Näyte 2		ei näytettä		Näyte 2		ei näytettä
	Näyte 3	495	8:00		Näyte 3	475	8:00
	Näyte 4	540	11:00		Näyte 4	490	11:00
	Näyte 5	540	13:00		Näyte 5	490	13:00
	Näyte 6	525	18:00		Näyte 6	485	14:00
					Näyte 7	490	18:00
Pvm.	19.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	545	5:00		Näyte 1	480	5:00
	Näyte 2	545	6:00		Näyte 2	495	6:00
	Näyte 3	535	8:00		Näyte 3	495	8:00
	Näyte 4	540	11:00		Näyte 4	495	11:00
	Näyte 5	540	13:00		Näyte 5	500	13:00
	Näyte 6	550	17:45		Näyte 6	495	14:00
					Näyte 7	500	17:45
Pvm.	22.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	540	5:00		Näyte 1	495	5:00
	Näyte 2	545	6:00		Näyte 2	495	6:00
	Näyte 3	575	8:00		Näyte 3	490	8:00
	Näyte 4	550	10:45		Näyte 4	470	10:45
	Näyte 5	550	13:00		Näyte 5	485	13:00
	Näyte 6	540	14:00		Näyte 6	485	14:00
					Näyte 7	480	17:45

(3/4)

Pvm.	23.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	515	5:00		Näyte 1	440	5:00
	Näyte 2	525	6:00		Näyte 2	445	6:00
	Näyte 3	515	8:00		Näyte 3	450	8:00
	Näyte 4	470	11:00		Näyte 4	435	11:00
	Näyte 5	505	13:00		Näyte 5	420	13:00
	Näyte 6	505	17:30		Näyte 6	425	14:00
					Näyte 7	460	17:30
Pvm.	24.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	500	5:00		Näyte 1	435	5:00
	Näyte 2	525	6:00		Näyte 2	435	6:00
	Näyte 3	495	8:30		Näyte 3	440	8:30
	Näyte 4	510	11:00		Näyte 4	465	11:00
	Näyte 5	540	13:00		Näyte 5	445	13:00
	Näyte 6	535	17:45		Näyte 6	455	14:00
					Näyte 7	455	17:45
Pvm.	25.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	525	5:00		Näyte 1	455	5:00
	Näyte 2	535	6:00		Näyte 2	455	6:00
	Näyte 3	525	8:00		Näyte 3	465	8:00
	Näyte 4	510	11:15		Näyte 4	460	11:15
	Näyte 5	505	13:00		Näyte 5	470	13:00
	Näyte 6	530	18:00		Näyte 6	445	14:00
					Näyte 7	470	18:00
Pvm.	26.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	525	5:00		Näyte 1	475	5:00
	Näyte 2	525	6:00		Näyte 2	475	6:00
	Näyte 3	530	8:00		Näyte 3	480	8:00
	Näyte 4	515	11:00		Näyte 4	480	11:00
	Näyte 5	525	13:00		Näyte 5	475	13:00
	Näyte 6	520	14:10		Näyte 6	490	14:10
	Näyte 7	485	18:00		Näyte 7	490	18:00
Pvm.	29.3.2021						
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	480	5:00		Näyte 1	460	5:00
	Näyte 2	460	6:00		Näyte 2	470	6:00
	Näyte 3	475	8:00		Näyte 3	420	8:00
	Näyte 4	500	11:00		Näyte 4	400	11:00
	Näyte 5	480	13:20		Näyte 5	420	13:20
	Näyte 6	475	17:30		Näyte 6	425	14:00
					Näyte 7	415	17:30

(4/4)

Pvm.	30.3.2021				30.3.2021		
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	485	5:00		Näyte 1	435	5:00
	Näyte 2	500	6:00		Näyte 2	435	6:00
	Näyte 3	490	8:00		Näyte 3	415	8:00
	Näyte 4	535	11:00		Näyte 4	445	11:00
	Näyte 5	505	13:00		Näyte 5	490	13:00
	Näyte 6	490	18:00		Näyte 6	455	14:00
					Näyte 7	455	18:00
Pvm.	31.3.2021				31.3.2021		
	näyte	D1 viskositeetti	kellonaika		näyte	D2 viskositeetti	kellonaika
	Näyte 1	495	5:00		Näyte 1	450	5:00
	Näyte 2	485	6:00		Näyte 2	440	6:00
	Näyte 3	510	8:00		Näyte 3	460	8:00
	Näyte 4	520	11:15		Näyte 4	475	11:15
	Näyte 5	515	13:00		Näyte 5	485	13:00
	Näyte 6	520	18:00		Näyte 6	480	14:00
					Näyte 7	460	18:00

Liite 3. Askelvastekoeajon H2O2-jäännökset

(1/2)

D2 H2O2- Jäännös							
	pvm.	10.3.2021			pvm.	11.3.2021	
	näyte	D2 H2O2- jäännös	pH		näyte	D2 H2O2- jäännös	pH
	Näyte 1	28,7	11,3		Näyte 1	29,24	11,4
	Näyte 2	37,4			Näyte 2	35,19	11,2
	Näyte 3				Näyte 3	25,33	11,4
	Näyte 4	36,55	11,1		Näyte 4	24,99	11,4
14:30	Näyte 5	34,34			Näyte 5	19,38	11,0
	Näyte 6				Näyte 6	17,34	11,0
18:00	Näyte 7	43,01	11,27		Näyte 7	17,85	11,1
	pvm.	12.3.2021			pvm.	15.3.2021	
	näyte	D2 H2O2- jäännös	pH		näyte	D2 H2O2- jäännös	pH
5:00	Näyte 1	9,52	11,5		Näyte 1	38,76	11,1
6:00	Näyte 2	11,22	11,46		Näyte 2	40,29	11
8:00	Näyte 3	16,83	11,08		Näyte 3	37,74	10,88
11:00	Näyte 4	13,94	11,16		Näyte 4	40,29	10,79
13:00	Näyte 5	17,00	11,1		Näyte 5	38,76	10,9
14:30	Näyte 6	15,13	10,98	14:00	Näyte 6	40,8	10,76
18:00	Näyte 7	18,7	11,1	18:00	Näyte 7	32,81	10,9
	pvm.	16.3.2021			pvm.	17.3.2021	
	näyte	D2 H2O2- jäännös	pH		näyte	D2 H2O2- jäännös	pH
5:00	Näyte 1	23,12	11,2	5:00	Näyte 1	52,53	11,4
6:00	Näyte 2	27,03	11,1	6:00	Näyte 2	48,79	11,1
8:00	Näyte 3	30,26	11,1	8:00	Näyte 3	48,62	10,9
11:00	Näyte 4	51,85	11,0	11:00	Näyte 4	40,97	10,8
13:00	Näyte 5	55,93	11,1	13:00	Näyte 5	53,89	11,0
14:00	Näyte 6	54,74	11,1	14:00	Näyte 6	49,13	10,9
18:10	Näyte 7	73,44	11	18:00	Näyte 7	44,71	11,1
	pvm.	18.3.2021			pvm.	19.3.2021	
	näyte	D2 H2O2- jäännös	pH		näyte	D2 H2O2- jäännös	pH
5:00	Näyte 1	53,04	11,2	5:00	Näyte 1	41,65	11,2
ei näytettä	Näyte 2			6:00	Näyte 2	53,55	11,1
8:00	Näyte 3	42,16	10,9	8:00	Näyte 3	50,0	11,3
11:00	Näyte 4	43,35	11,0	ei näytettä	Näyte 4		
13:00	Näyte 5	42,5	10,9	ei näytettä	Näyte 5		
14:00	Näyte 6	41,82	11,0	ei näytettä	Näyte 6		
	Näyte 7	25,5	10,92	ei näytettä	Näyte 7		

(2/2)

	pvm.	22.3.2021			pvm.	23.3.2021	
	näyte	D2 H2O2- jäännös	pH		näyte	D2 H2O2- jäännös	pH
	Näyte 1	70,72	11,2	ei näytettä	Näyte 1		
	Näyte 2	83,31	11,2		Näyte 2	103,7	11,20
	Näyte 3	79,39	11,2		Näyte 3	87,89	10,98
	Näyte 4	84,32	11		Näyte 4	71,23	10,88
	Näyte 5	111,35	11		Näyte 5	95,20	10,85
	Näyte 6	95,37	11	14:00	Näyte 6	101,15	10,89
17:45	Näyte 7	94,18	11,1	17:30	Näyte 7	88,23	10,93
	pvm.	24.3.2021			pvm.	25.3.2021	
	näyte	D2 H2O2- jäännös	pH		näyte	D2 H2O2- jäännös	pH
5:00	Näyte 1	63,75	11,3	5:00	Näyte 1	71,23	11,3
6:00	Näyte 2	64,6	11,2	6:00	Näyte 2	65,45	11,1
8:30	Näyte 3	71,91	11,05	8:00	Näyte 3	75,14	11,1
11:00	Näyte 4	79,9	11,02	11:15	Näyte 4	96,05	11,1
13:00	Näyte 5	80,07	10,98	13:00	Näyte 5	112,2	11,1
14:00	Näyte 6	68,85	11,1	14:00	Näyte 6	101,49	11
17:45	Näyte 7	61,71	11,0	18:00	Näyte 7	111,35	10,9
	pvm.	26.3.2021			pvm.	29.3.2021	
	näyte	D2 H2O2- jäännös	pH		näyte	D2 H2O2- jäännös	pH
5:00	Näyte 1	76,84	11,2	5:00	Näyte 1	23,46	11,4
6:00	Näyte 2	78,88	11	6:00	Näyte 2	48,62	11,1
8:00	Näyte 3	68,68	11,1	8:00	Näyte 3	58,14	11,0
11:00	Näyte 4	67,49	11	11:00	Näyte 4	63,07	11,1
13:00	Näyte 5	56,27	11	13:20	Näyte 5	55,42	11,0
14:10	Näyte 6	57,12	11	14:00	Näyte 6	71,74	11,1
18:00	Näyte 7	75,82	11,1	17:30	Näyte 7	76,33	11,2
	pvm.	30.3.2021			pvm.	31.1.2021	
	näyte	D2 H2O2- jäännös	pH		näyte	D2 H2O2- jäännös	pH
5:00	Näyte 1	51,17	11,4	5:00	Näyte 1	25,16	11,4
6:00	Näyte 2	37,23	11,3	ei näytettä	Näyte 2		
8:20	Näyte 3	36,21	10,8	8:00	Näyte 3	22,1	11,1
11:00	Näyte 4	33,83	11	11:15	Näyte 4	10,03	11
13:00	Näyte 5	37,9	11,1	13:00	Näyte 5	11,22	10,8
14:00	Näyte 6	31,28	11,1	14:00	Näyte 6	3,91	10,9
18:00	Näyte 7	22,61	11,2	18:00	Näyte 7	26,01	11,3

Liite 4. Askelastekoeajon NaOH-jäännökset

(1/2)

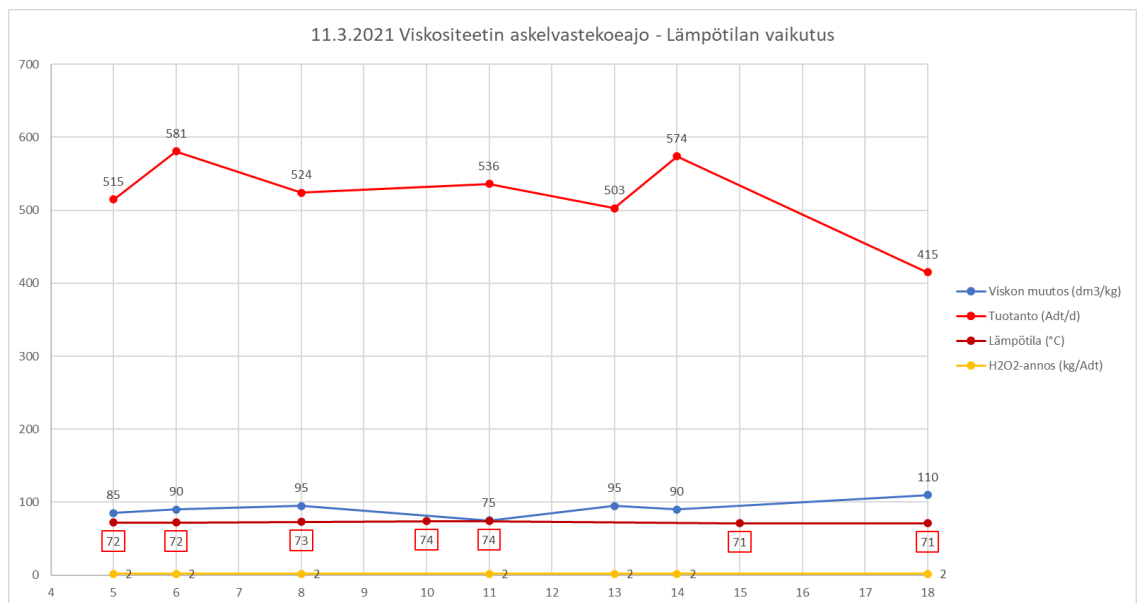
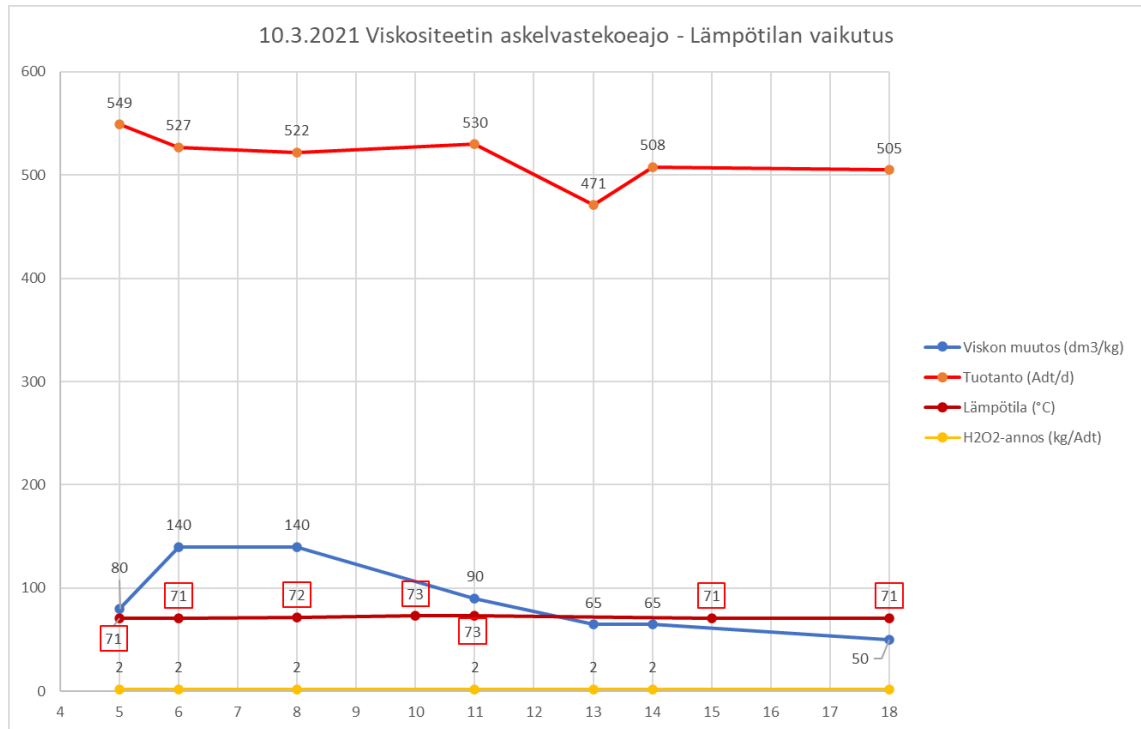
D2 NaOH- Jäännös							
	pvm.	10.3.2021			pvm.	11.3.2021	
	näyte	NaOH-jäännös	pH		näyte	NaOH-jäännös	pH
	näyte 1	180,8	11,3		näyte 1	213,6	11,4
	näyte 2	231,6			näyte 2	228	11,2
	näyte 3				näyte 3	250,4	11,4
	näyte 4	245,6	11,1		näyte 4	259,2	11,4
14:30	näyte 5	259,2			näyte 5	239,2	11,0
	näyte 6				näyte 6	256,8	11,0
18:00	näyte 7	265,2	11,27		näyte 7	248,4	11,1
	pvm.	12.3.2021			pvm.	15.3.2021	
	näyte	NaOH-jäännös	pH		näyte	NaOH-jäännös	pH
5:00	näyte 1	250	11,5		näyte 1	220,4	11,1
6:00	näyte 2	275,6	11,46		näyte 2	214,8	11
8:00	näyte 3	234	11,08		näyte 3	197,6	10,88
11:00	näyte 4	240,4	11,16		näyte 4	192,8	10,79
13:00	näyte 5	269,2	11,1		näyte 5	187,6	10,9
14:30	näyte 6	227,6	10,98	14:00	näyte 6	185,2	10,76
18:00	näyte 7	252,8	11,1	18:00	näyte 7	207,6	10,9
	pvm.	16.3.2021			pvm.	17.3.2021	
	näyte	NaOH-jäännös	pH		näyte	NaOH-jäännös	pH
5:00	näyte 1	212,8	11,2	5:00	näyte 1	170,4	11,4
6:00	näyte 2	235,2	11,1	6:00	näyte 2	154,8	11,1
8:00	näyte 3	285,9	11,1	8:00	näyte 3	142,8	10,9
11:00	näyte 4	277,2	11,0	11:00	näyte 4	162,0	10,8
13:00	näyte 5	248,8	11,1	13:00	näyte 5	199,6	11,0
14:00	näyte 6	250,4	11,1	14:00	näyte 6	219,6	10,9
18:10	näyte 7	248	11	18:00	näyte 7	226	11,1
	pvm.	18.3.2021			pvm.	19.3.2021	
	näyte	NaOH-jäännös	pH		näyte	NaOH-jäännös	pH
5:00	näyte 1	209,2	11,2	5:00	näyte 1	217,2	11,2
ei näytettä	näyte 2			6:00	näyte 2	230,80	11,1
8:00	näyte 3	189,2	10,9	8:00	näyte 3	242,00	11,3
11:00	näyte 4	242,8	11,0	ei näytettä	näyte 4		
13:00	näyte 5	231,6	10,9	ei näytettä	näyte 5		
14:00	näyte 6	219,6	11,0	ei näytettä	näyte 6		
	näyte 7	179,6	10,92	ei näytettä	näyte 7		

(2/2)

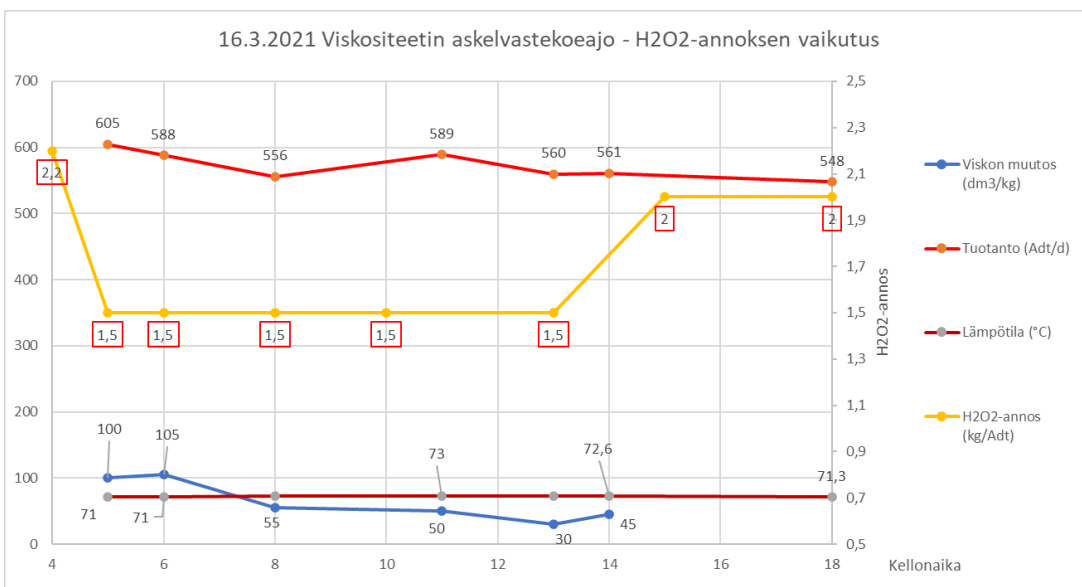
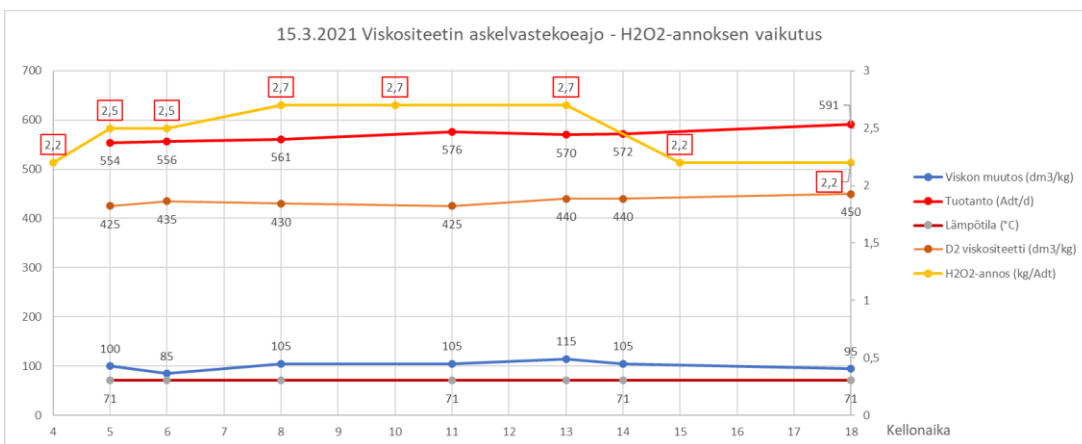
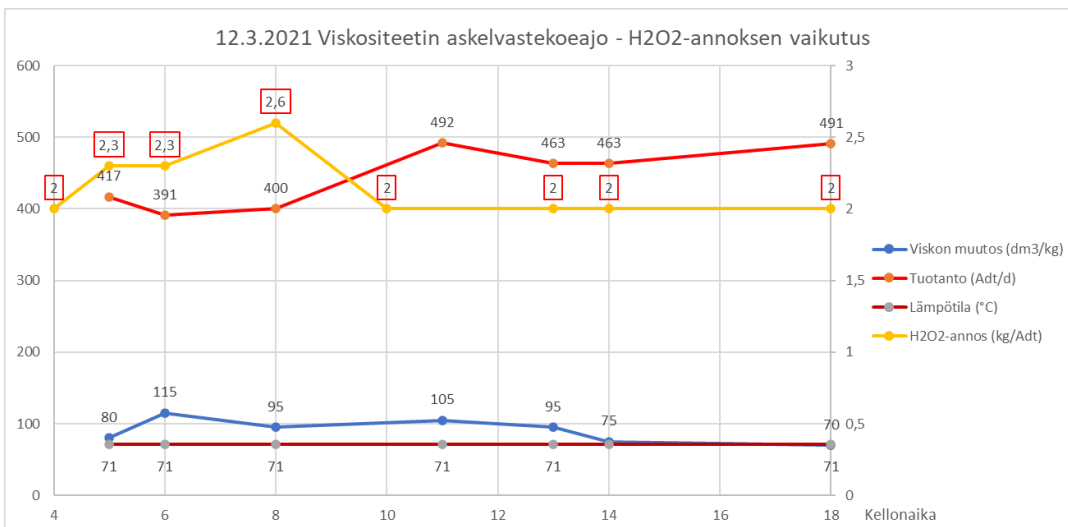
	pvm.	22.3.2021			pvm.	23.3.2021		
	näyte	NaOH-jäännös	pH		näyte	NaOH-jäännös	pH	
	näyte 1	215,2	11,2	ei näytettä	näyte 1			
	näyte 2	244	11,2		näyte 2	216,8	11,20	
	näyte 3	232	11,2		näyte 3	208,4	10,98	
	näyte 4	235,6	11		näyte 4	172,0	10,88	
	näyte 5	269,6	11		näyte 5	194,80	10,85	
	näyte 6	260	11	14:00	näyte 6	204,8	10,89	
17:45	näyte 7	248,4	11,1	17:30	näyte 7	208,8	10,93	
	pvm.	24.3.2021			pvm.	25.3.2021		
	näyte	NaOH-jäännös	pH		näyte	NaOH-jäännös	pH	
5:00	näyte 1	210	11,3	5:00	näyte 1	203,6	11,3	
6:00	näyte 2	214,4	11,2	6:00	näyte 2	205,2	11,4	
8:30	näyte 3	206	11,05	8:00	näyte 3	203,6	11,1	
11:00	näyte 4	232	11,02	11:15	näyte 4	252,4	11,1	
13:00	näyte 5	220	10,98	13:00	näyte 5	260,4	11,1	
14:00	näyte 6	224	11,1	14:00	näyte 6	250	11	
17:45	näyte 7	198,4	11,0	18:00	näyte 7	269,2	10,9	
	pvm.	26.3.2021			pvm.	29.3.2021		
	näyte	NaOH-jäännös	pH		näyte	NaOH-jäännös	pH	
5:00	näyte 1	221,6	11,2	5:00	näyte 1	196,8	11,4	
6:00	näyte 2	223,2	11	6:00	näyte 2	149,2	11,1	
8:00	näyte 3	234,8	11,1	8:00	näyte 3	207,6	11,0	
11:00	näyte 4	238,4	11	11:00	näyte 4	227,2	11,1	
13:00	näyte 5	219,6	11	13:20	näyte 5	232,4	11,0	
14:10	näyte 6	269,2	11	14:00	näyte 6	250,8	11,1	
18:00	näyte 7	325,6	11,1	17:30	näyte 7	261,6	11,2	
	pvm.	30.3.2021			pvm.	31.3.2021		
	näyte	NaOH-jäännös	pH		näyte	NaOH-jäännös	pH	
5:00	näyte 1	331,6	11,4	ei näytettä	5:00	näyte 1	336	11,4
6:00	näyte 2	312,8	11,3		näyte 2			
8:20	näyte 3	221,2	10,8	8:00	näyte 3	311,6	11,1	
11:00	näyte 4	244,8	11	11:15	näyte 4	274,8	11	
13:00	näyte 5	296	11,1	13:00	näyte 5	217,2	10,8	
14:00	näyte 6	305,2	11,1	14:00	näyte 6	214,4	10,9	
18:00	näyte 7	284	11,2	18:00	näyte 7	263,6	11,4	

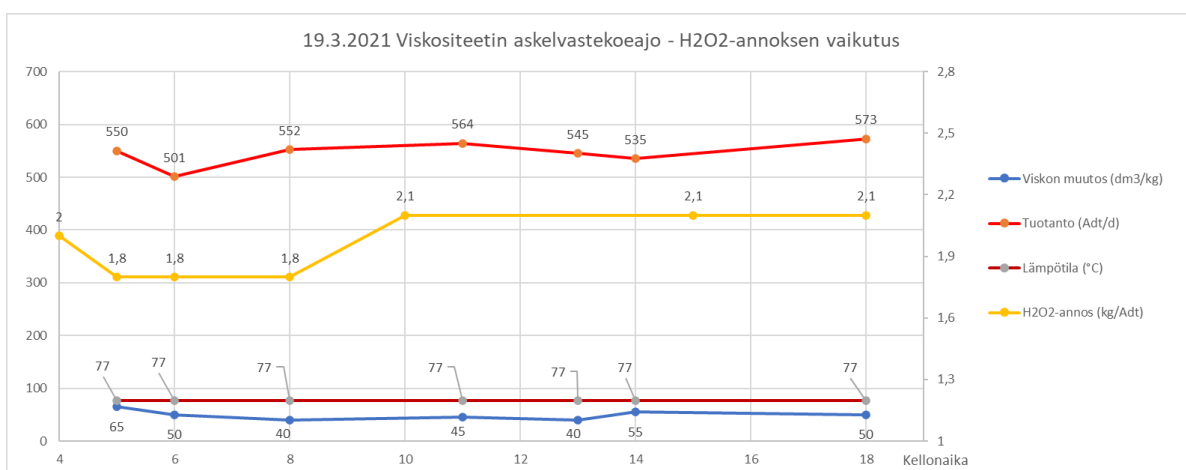
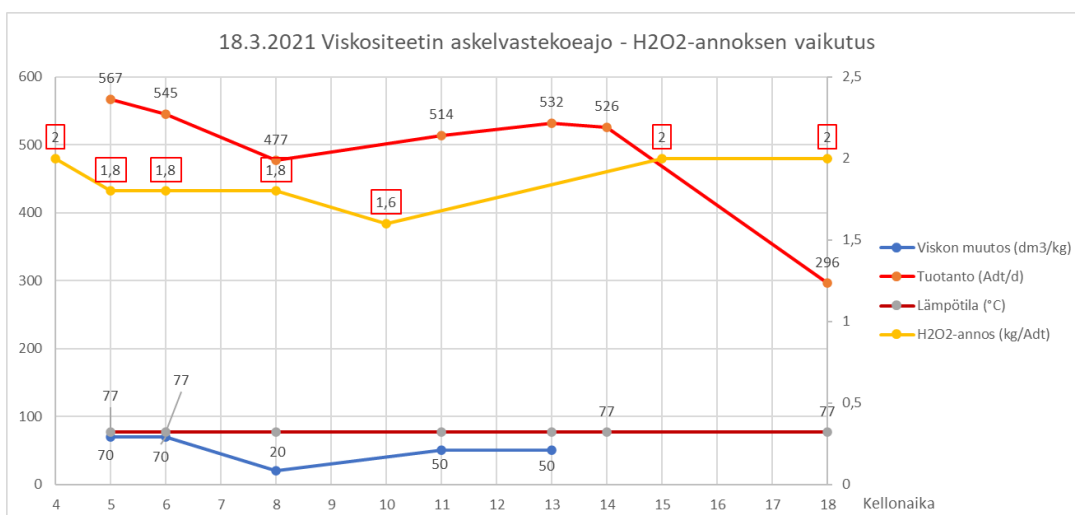
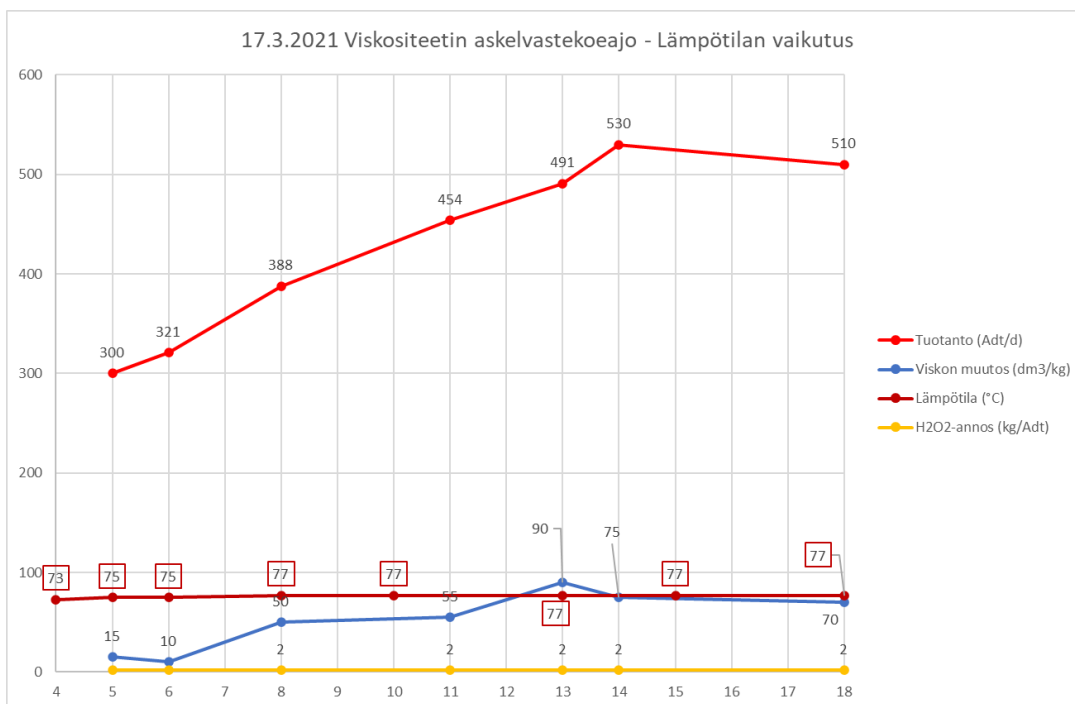
Liite 5. Askelvastekoeajon tulokset kuvioin

(1/6)

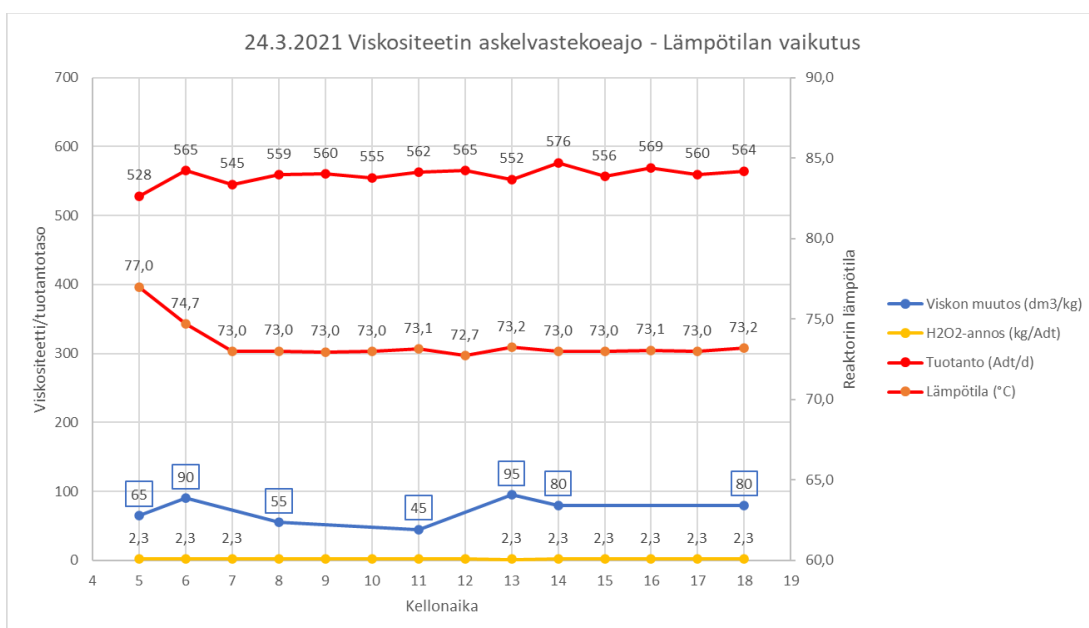
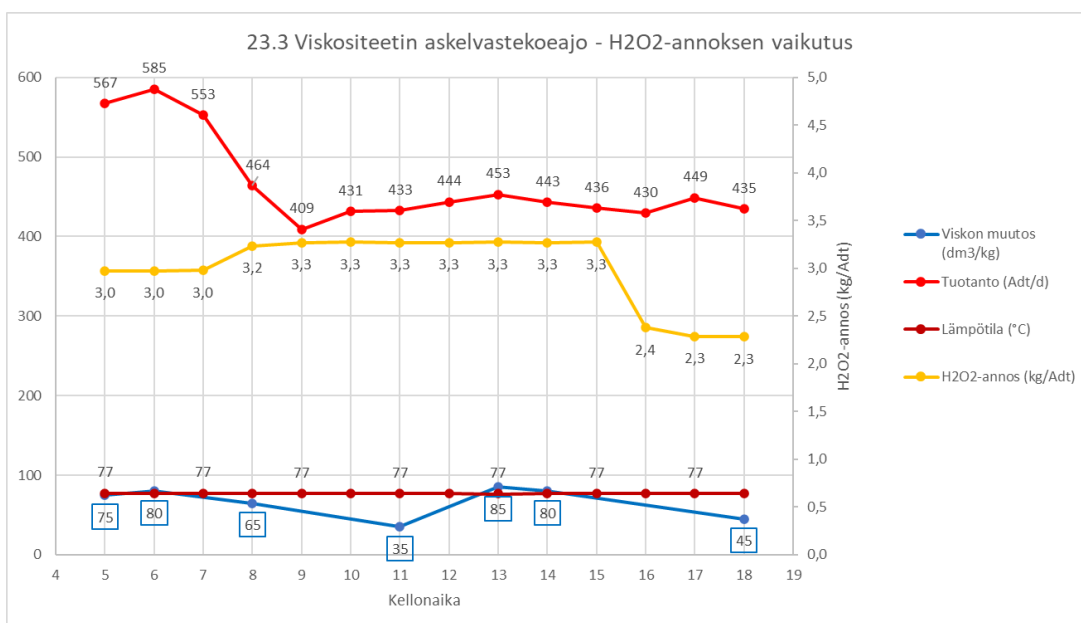
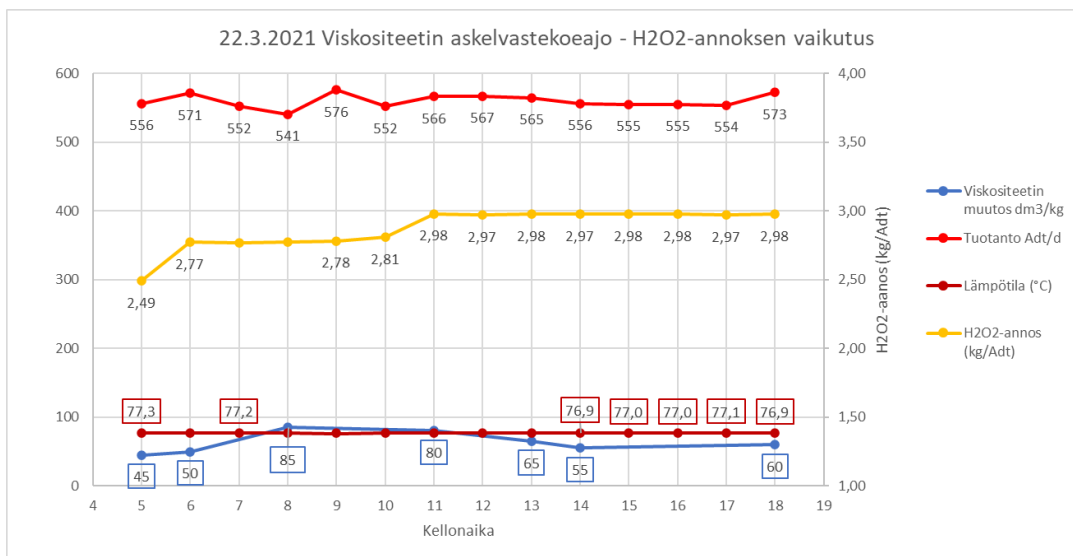


(2/6)

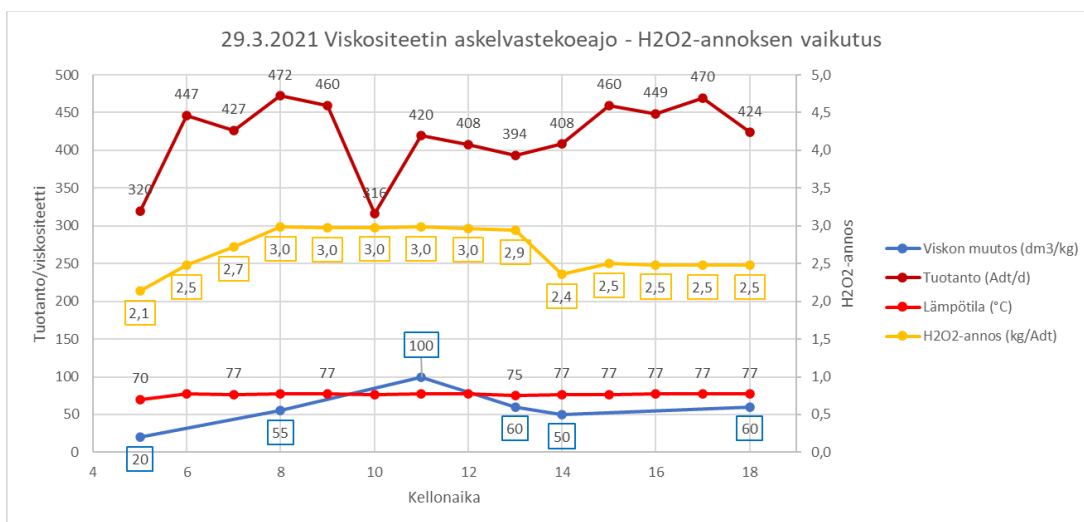
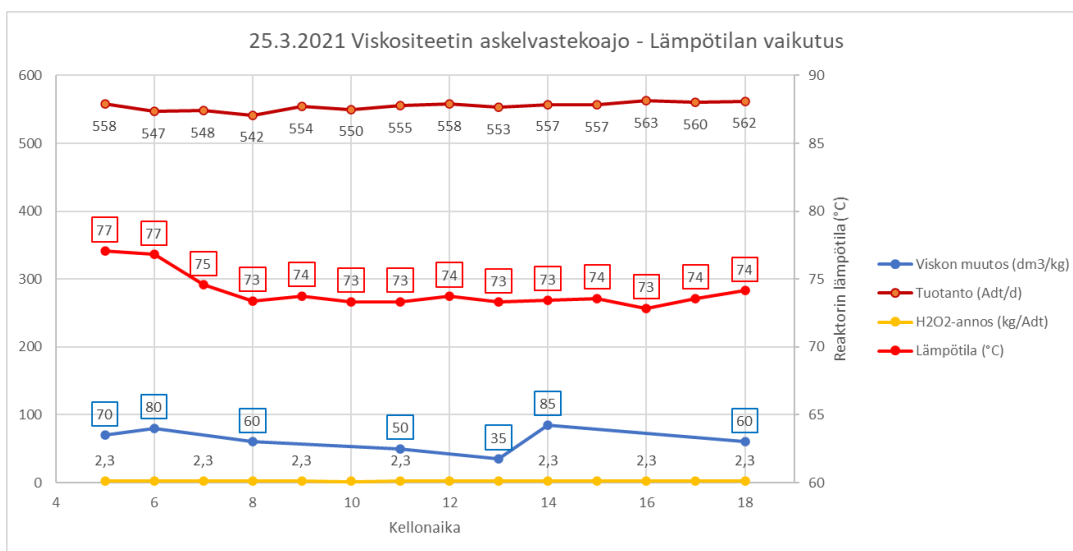
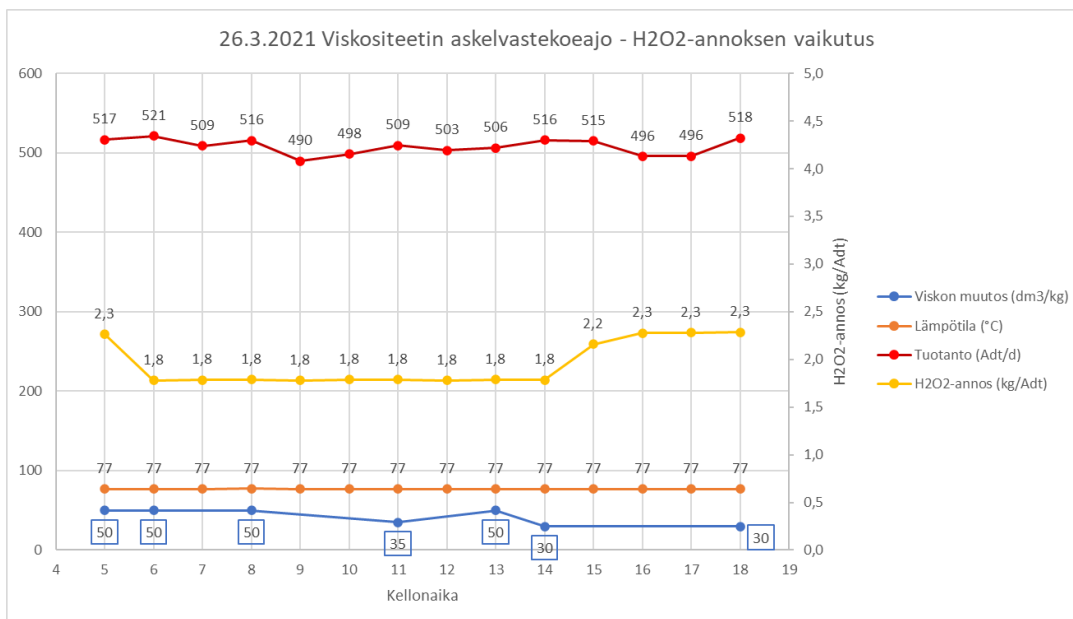




(4/6)



(5/6)



(6/6)

