

Klooridioksidin käytön optimoiminen sellutehtaan valkaisuilla

Noora Piisilä

Teollisuuden ja luonnonvaran osaamisalan opinnäytetyö
Tuotantotekniikka
Insinööri (AMK)

2015

Kone- ja tuotantotekniikka
Tuotantotekniikka

Tekijä	Noora Piisilä	Vuosi	2015
Ohjaaja	Mari-Selina Kantanen		
Toimeksiantaja	Stora Enso Paper Veitsiluodon tehdas		
Työn nimi	Klooridioksidin käytön optimoiminen sellutehtaan valkaisuissa.		
Sivu- ja liitemäärä	61 + 4		

Työ on tehty Stora Enso Veitsiluodon sellutehtaalle. Sellutehtaalla oli päätetty luopua kelatointiaineen käytöstä sellun valkaisuissa. Kelatointivaihe korvattiin D₀-vaiheella.

Tässä opinnäytetyössä tarkasteltiin massan pesutuloksen kehittymistä ja vaihtelua, varsinkin klooridioksidivaiheita edeltävillä pesureilla. Haluttiin myös selvittää, miten massojen metallipitoisuudet kehittyvät uudessa tilanteessa. Näillä asioilla voi olla oma merkityksensä mm. eri valkaisu vaiheiden kemikaalikulutuksissa.

Yksi tärkeimmistä tavoitteista oli selvittää, miten klooridioksidiannos tulisi jakaa kolmen klooridioksidivaiheen kesken. Kriteereinä tavoitevaaleuden saavuttaminen ja kemikaalikustannukset.

D₀-vaihetta ajettiin koeajoissa erilaisilla kappakertoimilla. D₀-vaiheen kappakertoimilla 1.0 ja 1.5 ei saatu esille selkeitä eroja kokonaiskustannuksissa ja/tai loppuvaaleudessa. Ajettaessa D₀-vaihetta ilman klooridioksidia ja kelatointiainetta, kasvoivat kokonaiskemikaalikustannukset ja vaaleustavoite jäi saavuttamatta. Samansuuntaisia tuloksia saatiin koivulla ja havulla.

Valkaisusekvenssin muutoksen myötä aktiivikloorinkulutus on kasvanut hieman. Koeajojen aikana havaittiin kapoissa ja massan pesuhäviöissä suuria vaihteluja. Tämä näkyi kohonneina kemikaalikustannuksina. Jatkossa tulisi pyrkiä vähentämään näitä vaihteluita. Uuden valkaisusekvenssin myötä vaaleuden tasaisuus on kuitenkin parantunut.

SISÄLLYS

ALKUSANAT.....	6
KÄYTETYT MERKIT JA LYHENTEET.....	7
1 JOHDANTO.....	8
2 STORA ENSO.....	9
2.1 Stora Enso Paper Veitsiluodon tehdas.....	9
2.2 Stora Enso Veitsiluoto historia.....	10
3 SELLUTEHTAAN TUOTANTOPROSESSI.....	12
4 VALKAISUN TEORIAA.....	15
4.1 D ₀ -vaihe.....	15
4.2 Alkaliuuttovaihe.....	17
4.3 D ₁ - ja D ₂ -vaiheet.....	19
4.4 Kelatointi.....	20
5 VALKAISUSEKVENSSIT.....	22
6 VALKAISUKEMIKAALIT.....	25
7 VALKAISUVAIHEEN LAITTEET.....	27
8 PESUHÄVIÖN MERKITYS VALKAISUSSA.....	29
9 METALLIEN VAIKUTUS MASSAN LAATUUN.....	31
10 MASSAN METALLIPITOISUUS.....	33
10.1 Koivumassan metallipitoisuudet.....	34
10.2 Havumassan metallipitoisuudet.....	35
11 MASSAN SAKEUS.....	39
11.1 Koivumassan sakeus.....	40
11.2 Havumassan sakeus.....	41
12 MASSAN COD.....	43
12.1 Koivumassan COD.....	44
12.2 Havumassan COD.....	45
13 KOEAJOT.....	48
13.1 Koivukoeajot.....	48
13.2 Havukoeajot.....	51
13.3 Koeajot ilman klooridioksidiannosta.....	53
13.4 Koeajoissa vaikuttaneet tekijät ja niiden huomiointi.....	55

14SEKVENSSIMUUTOKSEN VAIKUTUS KEMIKAALIKULUTUKSIIN JA MASSAN LOPPUVAALEUTEEN.....	57
15POHDINTA.....	58
LÄHTEET.....	60
LIITTEET	61

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö tehtiin Stora Enso Veitsiluodon sellutehtaalle, kuitulinjan tuotantopuolelle. Stora Ensolta ohjaajina toimivat käyttöinsinööri Mikko Kankaanpää sekä tutkimus- ja kehitysinsinööri Esa Ruonala. Lapin ammattikorkeakoulun puolelta ohjaavana opettajana toimi DI Mari-Selina Kantanen. Haluan kiittää heitä saamastani tuesta ja ohjauksesta.

Haluan kiittää myös Stora Enso Veitsiluodon laboratorion henkilökuntaa heidän työpanoksestaan ja minun opastamisestani näytteiden tekemiseen ja analysoimiseen. Erityiskiitos koko kuitulinjan käyttöhenkilöstölle tuesta ja arvokkaista neuvoista.

Lopuksi haluan kiittää perhettä ja ystäviäni saamastani tuesta ja kannustuksesta opinnäytetyöprosessin aikana.

Kemissä 2015.

Noora Piisilä

KÄYTETYT MERKIT JA LYHENTEET

akt. Cl	Aktiivikloori
AOX	Absorbable organic halogenated compounds eli myrkylliset päästöt
COD	Chemical oxygen demand, kemiallinen hapenkulutus
D	Klooridioksidivaihe
ECF	Elemental chlorine free, kloorikaasuton valkaisu eli klooridioksidivalkaisu
E	Alkaliuuttovaihe
E _{op}	Hapella ja peroksidilla tehostettu alkaliuuttovaihe
E _p	Peroksidilla tehostettu alkaliuuttovaihe
LC	Low consistency eli matalasakeusalue
MC	Medium consistency eli keskisakeusalue
pH	Happamuusaste
TCF	Totally chlorine free, kloorikemikaaliton valkaisu eli happikemikaalivalkaisu
ts	Sellutonni

1 JOHDANTO

Sain opinnäytetyöni aiheen Stora Enso Veitsiluodon sellutehtaan käyttöinsinööri Mikko Kankaanpäältä. Opinnäytetyöni aihe koskee klooridioksidin käytön optimoimista sellutehtaan valkaisuissa uudessa tilanteessa, jossa kelatointivaihe korvattiin D₀-vaiheella. Uusi valkaisu-sekvenssi oli D₀-O_p/O-D₁-E_p-D₂-Paa. Aikaisempi työkokemukseni sellutehtaalta auttoi aiheen saamisessa. Opinnäytetyö on tehty ajalla 15.9.2014-15.1.2015.

Veitsiluodon kuitulinjalla pesulinjan toiminnassa on ajoittain toivomisen varaa. Tämän takia haluttiin lyhyesti tarkastella klooridioksidivaiheita edeltävien pesupuristimien tai pesusuotimien massojen pesuhäviö- ja sakeustasoja. Opinnäytetyössä tutkittiin myös metallien esiintymistä valkaisu-massoissa uudessa tilanteessa ja erilaisilla ajomalleilla.

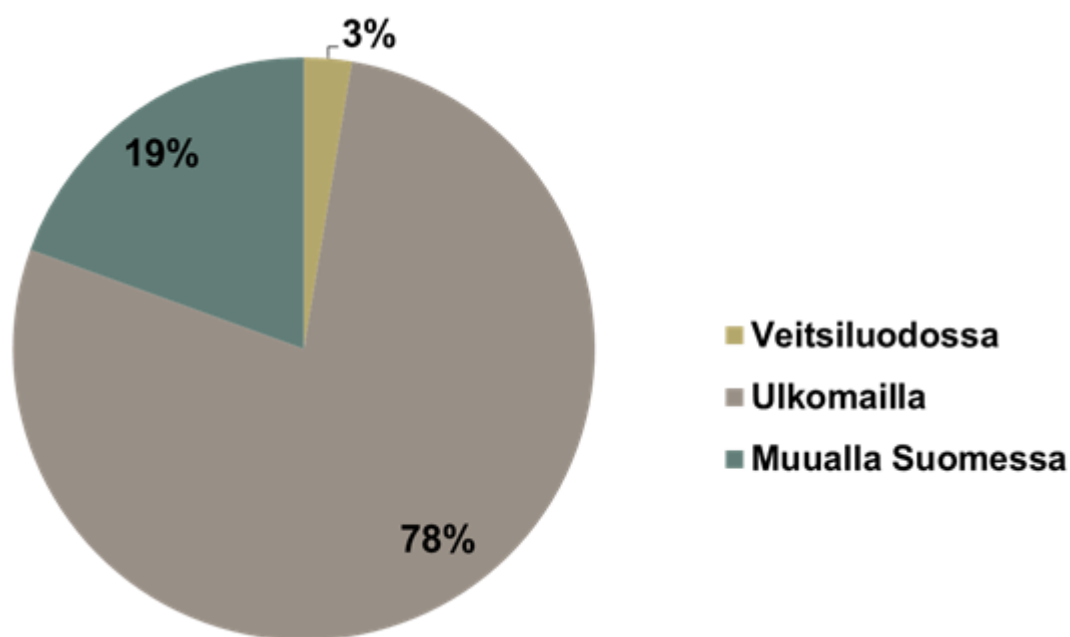
Työn yksi tärkeimpiä tavoitteita oli selvittää, löytyykö selkeästi parasta tapaa jakaa klooridioksidi kolmen klooridioksidivaiheen kesken. Kriteereinä olivat valkaisu-kokonaiskustannukset sekä vaaleuden kehittyminen.

Tavoitteena työssä on oli kaiken kaikkiaan perehtyä valkaisu-teoriaan sekä olla mukana koeajojen suunnittelussa, seurannassa ja raportoinnissa. Tavoitteena on myös hyödyntää on-line-mittauksia sekä laboratoriota prosessin seurannassa ja optimoinnissa sekä tehdä yhteistyötä prosessinhoitajien, tuotannon johdon ja t & k- henkilöstön kanssa.

2 STORA ENSO

Stora Enso on yksi maailman suurimmista paperin, kartongin ja sahatavaran tuottajista. Stora Ensolla on 29 000 työntekijää (kuva 1) 35 maassa ja sen liikevaihto on 10,6 miljardia euroa. (Stora Enson sisäinen intranet, hakupäivä 1.10.2014.)

Suurin osa yhtiön liikevaihdosta, tuotantokapasiteetista ja henkilöstöstä on Euroopassa. Keski- ja Itä-Eurooppa ovat tärkeitä puutuotteiden ja aaltopahvin tuotantoalueita. Euroopassa vallitsevan hieno- ja painopaperin ylikapasiteetin takia Stora Enso on kohdannut rakenteellisia haasteita. (Stora Enson sisäinen intranet, hakupäivä 1.10.2014.)



Kuva 1. Stora Enson henkilöstö. (Stora Enson sisäinen intranet, hakupäivä 1.10.2014.)

2.1 Stora Enso Paper Veitsiluodon tehdas

Stora Enson Veitsiluodon tehdas (kuva 2) on maailman pohjoisin paperitehdas. Tehdas tuottaa 570 000 t/a tulostus-, kirjekuori- ja vihkopapereita, 280 000 t/a päällystettyjä aikakauslehtipapereita sekä 160 000 m³/a sahatavaraa. Pohjois-

Suomesta tulevaa sertifioitua puuta käytetään tehtaalla 2,7 miljoonaa m³/a. Puuraaka-aineen toimittaa Stora Enso Metsä, Pohjois-Suomen alue. Veitsiluodon integroituun tehtaaseen kuuluu sellutehdas, joka toimittaa sellua paperikone 2 ja 3:lle. Nämä paperikoneet puolestaan valmistavat tulostus-, kirjekuori- sekä kouluvihkopaperia. Paperikone 5 käyttää puolestaan Oulun Stora Enson sellua ja valmistaa päällystettyä aikakauslehtipaperia. Stora Enso Veitsiluodon tehtaaseen kuuluu myös arkittamo sekä hiomo, joka valmistaa mekaanista massaa aikakauslehtipapereihin. Yhteensä Veitsiluodon tehtaalla työskentelee Stora Enson ja kunnossapito-yhtiö Efora Oy:n palveluksessa noin 1000 henkilöä. (Haakanen 2013, 9; Stora Enson sisäinen intranet, hakupäivä 17.9.2014.)

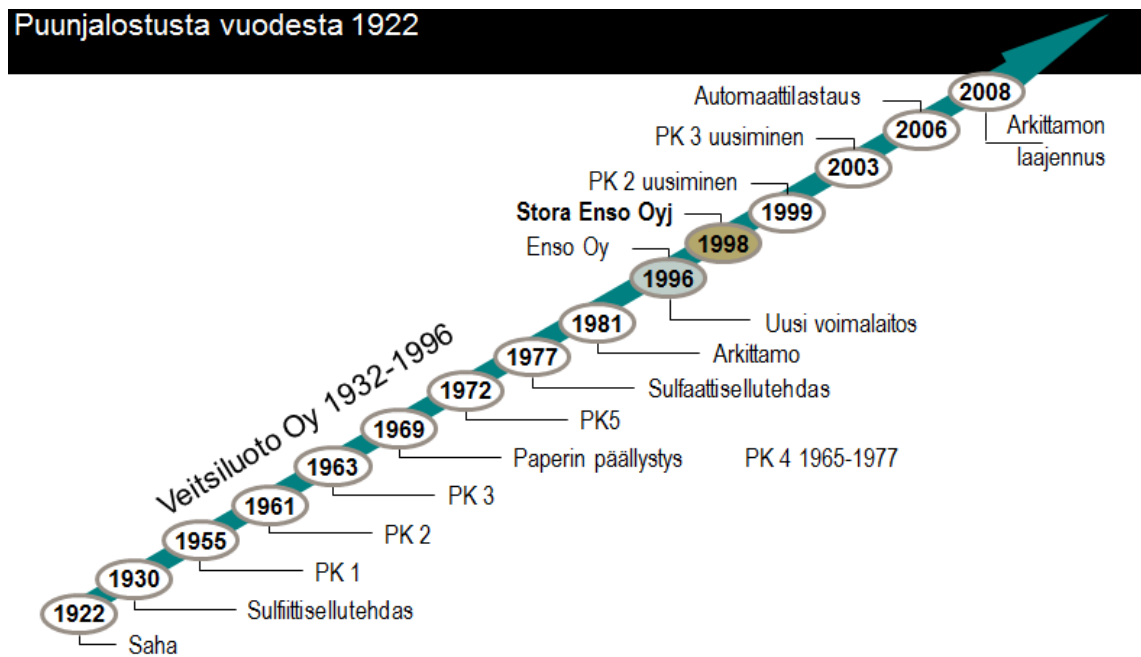


Kuva 2. Veitsiluodon tehdasalue. (Stora Enson sisäinen intranet, hakupäivä 17.9.2014.)

2.2 Stora Enso Veitsiluoto historia

Stora Ensolla on pitkä historia (kuva 3) sillä toiminta käynnistettiin Veitsiluodossa jo vuonna 1922 sahan käynnistyttyä. Vuonna 1930 tuli Veitsiluotoon sulfiittisellutehdas jolloin aloitettiin sellun valmistaminen. Paperin valmistus Veitsiluodossa alkoi vuonna 1955 kun paperikone 1 otettiin käyttöön ja sitä seurasi vuonna 1963 käyttöön otettu paperikone 2. Paperikone 3 käynnistettiin myös

1960-luvulla. Paperia alettiin päällystää 1969 ja paperikone 5 käynnistettiin 1972. Paperikone 4 oli toiminnassa vain vuodesta 1965 vuoteen 1977. Sulfaattisellutehdas aloitti toimintansa 1977 ja arkittamo 1981. Uusi voimalaitos otettiin käyttöön 1996. Tämän jälkeen on uusittu muun muassa PK2:sta ja PK3:sta sekä laajennettu arkittamo. Paperikone 1 suljettiin vuonna 2014. (Stora Enson sisäinen intranet, hakupäivä 17.9.2014.)



Kuva 3. Veitsiluodon historia. (Stora Enson sisäinen intranet, hakupäivä 17.9.2014)

3 SELLUTEHTAAN TUOTANTOPROSESSI

Stora Enso Paper Veitsiluodon tehtaaseen kuuluu sellutehdas, joka valmistaa happivalkaistua koivu- ja havupuusellua 375 000t vuodessa. (Stora Enson sisäinen intranet, hakupäivä 1.10.2014.)

Puu tuodaan tehtaalle autolla, junalla tai laivalla. Usein puusta voidaan syöttää vain osa suoraan prosessiin ja loput varastoidaan lähelle purkupaikkaa. Yleisperiaate on kuitenkin se, että puu tulee syöttää prosessiin mahdollisimman tuoreena. Puiden varastoalueella on jokaiselle puulajikkeelle omat alueensa. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 1.10.2014.)

Puukuorma kuljetetaan kuorimolle. Kuorimolla puu kuivakuoritaan ja haketaan. Haketuksen tavoitteena on tuottaa mahdollisimman hyvälaatuista haketta. Hake puhalletaan hakekasoille eri puulajit (koivu & havu) omiin kasoihinsa. Kasoilta hake puhalletaan edelleen keittimen hakesiiloon, jossa tapahtuu esipasutus mustalipeän pasutushöyryllä. Siilosta hake syötetään pasutusastiaan, jossa hakkeesta poistetaan ilma ja suurin osa tärpätistä. Pasutuksen jälkeen massaan imeytetään keittolipeä esi-imeytystornissa, josta massa syötetään jatkuva-toimisen Kamyr- keittimen (kuva 4) yläosaan. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 1.10.2014.)

Keiton tehtävänä on poistaa kuituja sitovaa lingiiniä kemikaalien ja lämmön avulla. Selluloosapitoiset kuidut pyritään säilyttämään mahdollisimman ehjinä, pitkinä ja vahvoina. Lisäksi keitossa pyritään poistamaan puun uuteaineita, jotka saattavat aiheuttaa vaahtoamista ja saostumia myöhemmin prosessissa. Keitokemikaalina sulfaattikeitossa käytetään natriumhydroksidin ja natriumsulfidin seosta ns. valkolipeää. Jatkuvässä keitossa haketta ja kemikaaleja syötetään jatkuvasti keittimen yläpäähän ja keittynyttä massaa poistetaan puolestaan alapäästä. Keitin on jaettu vyöhykkeisiin, jossa keiton eri vaiheet tapahtuvat. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 1.10.2014.)



Kuva 4. Kamyr-keitin. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 1.10.2014.)

Jatkuvatoimisessa keittimessä keiton jälkeen suoritetaan yksi massan pesuvaihe. Massa pestään korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Massasta erotellaan keitossa syntynyt jäteliemi, joka sisältää kemikaaleja ja puuainesta. Tavoitteena on massan puhdistaminen jatkokäsittelyä varten ja jäteliuoksen talteenotto, joka mahdollistaa siinä olevien arvokkaiden kemikaalien uudelleenkäytön ja liuenneen puuaineksen käytön polttoaineena. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 1.10.2014.)

Keittimessä suoritettun pesuvaiheen jälkeen massa pestään kahdella rinnakkaisella painediffusöörillä eli jatkuvatoimisilla painepesulaitteilla sekä niiden jälkeisellä pesudiffusöörillä. Diffusöörin vaipan sisällä on samankeskisiä sihtirenkaita, joissa on sihti pinta molemmin puolin. Pestävä massa kulkee sihtirenkaiden loimitse. Massa poistetaan diffusööristä 5%:n sakeudessa, mutta pesu suoritetaan 10%:n sakeudessa. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 1.10.2014.)

Pesudiffusööristä massa ohjataan lajittamoon. Lajittamon päätarkoituksena on haitallisten epäpuhtauksien erottaminen hyvästä massasta kuten hiekka, kivet, tikut ja oksat. Lajittamossa pystytään lajittelemaan keittimen tuotanto. Lajittamon syöttösakeus on 1,8-2,0%. Ensimmäisenä vaiheena lajittamossa on oksanerotus, jonka rejekti ohjataan takaisin keittoon. Oksanerotuksen aksepti johdetaan päälajittimille, josta lajittelun jälkeen saatu hyväksytty massa johdetaan kaksoissuotimien kautta happivalkaisuun. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 1.10.2014.)

Happivalkaisu eli happidelignifiointi, on jatkoa keitossa tapahtuvalle lingiin poistolle. Happidelignifiointi on keittoprosessia hellävaraisempi prosessi. Siinä hajotetaan ja hapetetaan lingiiniä ja tuhotaan lingiinissä olevia värillisiä yhdisteitä sekä poistetaan epäpuhtauksia massasta. Keitossa ja happidelignifioinnissa poistettu lingiini johdetaan pesun kautta kemikaalien talteenottokiertoon ja soodakattilalle polttoon. Happidelignifioinnin jälkeen massa pumpataan massatorniin. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 2.10.2014.)

4 VALKAISUN TEORIAA

Alkalisen keiton sekä keittoreaktioiden tuloksena massan jäännöslingiini on värikkästä. Tämän takia massa tulee valkaista eli jatkaa massan delignifiointia ja poistaa valkaisukemikaalien avulla jäännöslingiini, jota ei keitossa tai happivaiheessa pystytä pilkkomaan kuitujen ominaisuuksien kärsimättä. Valkaisun tavoitteena on myös poistaa ja valkaista kuitukimput (tikut) ja epäpuhtaudet sekä minimoida uute ja jälkikellertyminen. (Knowpulp 12.0, hakupäivä 2.10.2014.)

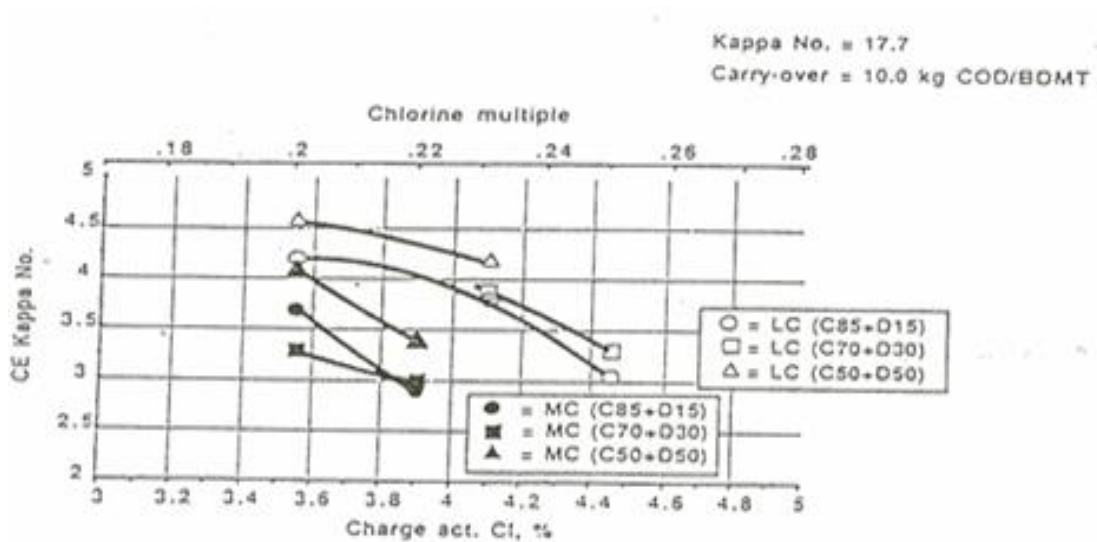
Valkaisun tärkein tavoite on nostaa vaaleus halutulle tasolle. Valkaisu sisältää usein 4-5 vaihetta. Ennen valkaisua massa pestään ja lajitellaan, jotta epäpuhtauksien määrä olisi mahdollisimman pieni massan tullessa valkaisuun. Valkaisussa on aina laatutavoite, johon pyritään. On olemassa erilaisia valkaisumalleja: kemialliset massat valkaistaan lingiiniä poistavalla tavalla, mekaaniset massat lingiiniä säästävällä tavalla. (Stålhandske 2009, 3; Pelkonen 2009, 6; Väisänen 2013, 13.)

4.1 D₀ -vaihe

Ensimmäinen valkaisuvaihe keiton ja happivalkaisun jälkeen on usein klooridioksidivaihe eli D₀-vaihe. Vaiheen tarkoituksena on jatkaa massan delignifiointia. Klooridioksidi on laajalti käytetty valkaisukemikaali. Massat, joiden valkaisuun on käytetty klooridioksidia, omaavat hyvät paperitekniset ominaisuudet. Aktiivikloorin määrä D₀-vaiheessa on riippuvainen vaiheeseen tulevasta kappaluudesta, pesuhäviöistä sekä alkaliuuttovaiheen olosuhteista. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A641.)

D₀-vaiheen oikea sakeusalue on usein kompromissi. Sakeuden kasvaminen D₀-vaiheessa kasvattaa samalla myös vaiheen kemikaaliväkevyyttä ja tätä kautta myös reaktionopeutta. Sakeuden nostamisella voidaan vaikuttaa myös vaiheen viiveeseen. Sakeuden kasvaessa täytyy huolehtia hyvästä sekoittumisesta. Jo keskisakeuksissa vaihe vaatii kemikaalisekoittimen. Keskisakeudessa on huomioitava mahdollisuus suuremmasta riskistä erilaisiin saostumaongelmiin. Sa-

keuden noustessa massan loppu-pH laskee jolloin AOX-kuormitus jätevesiin mahdollisesti kasvaa. Kuvasta 5. nähdään LC- ja MC-sakeuksien eroja.



Kuva 5. D₀-vaiheen matala- ja keskisakeuksien eroja. (Tibbling 1988, hakupäivä 30.12.2014)

D₀-vaiheen pH:ta lasketaan usein alemmaksi hapolla (esim. rikki- tai suolahappo). Aluksi pH on suurempi, mutta se laskee reaktioiden johdosta noin yhdellä. Säädetäessä pH:ta joudutaan tekemään kompromissi, sillä alhaisemmassa pH:ssa klooridioksidi poistaa lingiiniä tehokkaammin, kun taas korkeammassa pH:ssa saatava valkaisuresultat klooridioksidilla on puolestaan parempi. D₀-vaiheeseen tulevan massan kappaluvun mukaan säädetään ClO₂-annosta, jonka lisäksi annoksen laskemiseen käytetään kappakerrointa. Klooridioksidin annos saadaan kertomalla 1.0 -2.0 kertaa kappaluku ja se ilmoitetaan kilogrammaa aktiiviklooria per sellutonni. D₀-vaiheen tyypillinen reaktioaika on hyvin lyhyt, tyypillisesti 30-60min lämpötilan ollessa noin 60 °C (taulukko 1). (Gullichsen & Fogelholm 2000, A641.)

Taulukko 1. D₀-vaiheen tyypilliset prosessiolosuhteet. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A641.)

Final pH	1.5–2.5
Temperature	40°C–60°C
Pulp consistency	10%–15%
Time	30–80 min
Pressure	Atmospheric
Charge factor	1.0–2.0 times the kappa number, calculated as kg active chlorine per t of pulp

4.2 Alkaliuuttovaihe

Klooridioksidivaiheiden välissä sijaitsee usein alkalinen uutto. Natriumhydroksidilla tehtävän alkaliuuton tarkoitus on poistaa ensimmäisen klooridioksidivaiheen aikana syntyneet kloorilingiinit ja muokata näitä kuituja niin, että ne voivat reagoida edelleen seuraavassa klooridioksidivaiheessa. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A644.)

Alkalivaihetta on usein tehostettu hapetustekijällä, hapella, vetyperoksidilla tai molemmilla. Vaihetta merkitään käytetystä hapetustekijästä riippuen joko E, E₀ tai E_{op}. E₀-vaiheessa käytetään happea tehostamaan alkalivaihetta ja E_{op}-vaiheessa käytetään sekä happea että vetyperoksidia. Valkaisusekvenssissä on usein kaksi alkalivaihetta ja näitä vaiheita merkitään E₁-vaiheeksi ja E₂-vaiheeksi. Alkalivaiheissa massa on keskimäärin 10%–15% (taulukko 2), lämpötila on korkea noin 60–90 astetta ja reaktioajat hyvin lyhyet verrattuna klooridioksidivaiheisiin. Paine ylöspäin virtaavassa reaktiotornissa on noin 2.5–5 bar kun puolestaan alaspäin virtaavassa tornissa paineena on normaali ilmanpaine. Natriumhydroksidin annos on 2–5 kg/sellutonni kertaa kappaluku sisään D₀-vaiheeseen, ilmoitettuna NaOH kg/sellutonni. Alkalivaiheen pH säädetään natriumhydroksidilla 10–11,5:een. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A644.)

Taulukko 2. E₁-vaiheen tyypilliset prosessiolosuhteet. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A644.)

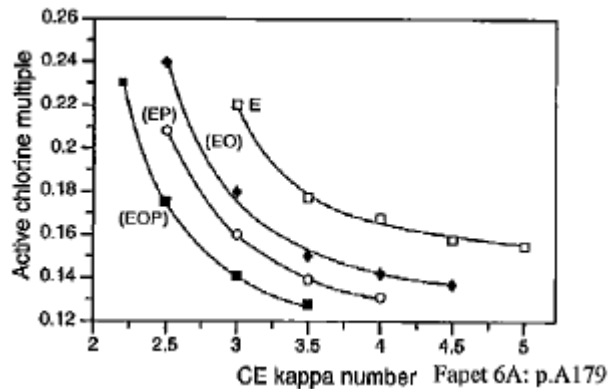
Final pH	10–11.5
Temperature	60°C–90°C
Pulp consistency	10%–15%
Time	60–90 min
Pressure	2.5–5 bar in upward flow and atmospheric in downward flow
NaOH charge	Usually 2–5 kg/t plus a charge equal to the kappa number coming to the D ₀ stage calculated as kg NaOH/t

Toinen alkalivaihe, E₂- vaihe, sijaitsee usein D₁- ja D₂- vaiheen välissä. Tähän vaiheeseen lisätään usein hieman vetyperoksidia lisäämään valkaisun tehoa. Tässä vaiheessa hapen lisääminen on hyödytöntä toisin kuin E₁- vaiheessa, sillä happi on delignifioiva eikä valkaiseva kemikaali. Muilta osin vaihe muistuttaa pitkälti ensimmäistä alkalivaihetta (taulukko 3). (Gullichsen & Fogelholm 2000, A645.)

Taulukko 3. E₂- vaiheen tyypilliset prosessiolosuhteet. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A645.)

Final pH	10–11.5
Temperature	60°C–90°C
Pulp consistency	10%–15%
Time	60–90 min
Pressure	Atmospheric
Charge	3–5 times the kappa number calculated as kg NaOH/t

Alkalivaihetta voidaan parannella eri hapetustekijöillä, hapella, vetyperoksidilla ja molemmilla (kuva 6). Alkalivaihe, johon on lisätty sekä happea että vetyperoksidia, saavuttaa pienimmän kappaluvun. Alkalivaihe hapella ja peroksidilla saavuttaa saman kappaluvun kustannustehokkaammin kuin alkalivaihe pelkällä peroksidilla. Alkalivaihe, johon on lisätty happea, saavuttaa saman kappaluvun, kuin vaihe, johon on lisätty peroksidia, mutta tähän päästökseen se kuluttaa enemmän aktiiviklooria. Pelkkä alkalivaihe ilman lisättyä hapetustekijää ei pääse yhtä pieniin kappalukuihin, kuin vaiheet, joihin hapetetta on lisätty. (Henricson 2004, 7.)



Kuva 6. Hapen ja vetyperoksidin vaikutus alkalivaiheessa. (Henricson 2004, 7.)

4.3 D₁- ja D₂-vaiheet

Klooridioksidia käytetään myös loppuvalkaisuissa, sillä se nostaa tehokkaasti loppuvaaleutta, vähentää tikkuja ja kuitukimppuja sekä poistaa jäännöslingiiniä. Klooridioksidin määrä loppuvalkaisuissa riippuu kappaluvusta D₀-vaiheen jälkeen sekä loppuvaaleustavoitteesta. Alkalista uuttovaihetta seuraavat klooridioksidivaiheet D₁- ja D₂-vaihe. Yleensä klooridioksidivaiheiden välissä on alkaliuuttovaihe tai pesuvaihe. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A642.)

D₁-vaihe (taulukko 4) ja D₂-vaihe (taulukko 5) ovat melkein identtisiä valkaisuolosuhteiltaan, mutta lämpötila on hieman korkeampi ja reaktioaika hieman pidempi D₂-vaiheessa. Klooridioksidireaktiot loppuvalkaisuissa ovat melko hitaita joten valkaisuurnit on mitoitettu pitkiin reaktioaikoihin korkeassa lämpötilassa, yleensä yli 70 asteessa. Klooridioksidin määrä lasketaan kertomalla 4-6 kertaa alkaliuuttovaiheen (E) jälkeinen kappaluku kiloina aktiiviklooria sellutonna kohden. Saatu annos jakautuu klooridioksidivaiheiden kesken tavallisesti suhteessa 2:1-3:1. Massan puhtauden ja viskositeetin kannalta pH 3-4 olisi ihanteellinen, mutta vaaleuden kannalta puolestaan pH 4-6 olisi ihanteellinen. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A642.)

Taulukko 4. D₁-vaiheen tyypilliset prosessiolosuhteet. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A643.)

Final pH	3.5–5
Temperature	55°C–75°C
Pulp consistency	10%–15%
Time	2–4 h
Pressure	Atmospheric
Charge	Usually 4–6 times the kappa number after the extraction stage, calculated as kg active chlorine per t of pulp charged to the D1 and D2 stages (D1/ D2 charge ratio is usually 2/1–3/1)

Taulukko 5. D₂- vaiheen tyypilliset prosessiolosuhteet. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A643.)

Final pH	3.5–5
Temperature	60°C–85°C
Pulp consistency	10%–15%
Time	2–4 h
Pressure	Atmospheric
Charge	See previous table

4.4 Kelatointi

Alkalisen keiton jälkeen massa sisältää metalleja, jotka aiheuttavat vetyperoksidin hajoamisen. Rauta-, kupari- ja mangaani- ionit ovat haitallisia vetyperoksidille, kun taas magnesiumionit estävät vetyperoksidin hajoamista. Kelatointivaihe (Q) poistaa tehokkaasti etenkin mangaani- ioneita. Magnesiumia ei poisteta kelatoinnissa vaan sen pitoisuutta voidaan päinvastoin kohottaa kelatointivaiheessa, vetyperoksidivaiheessa tai kelatoinnin jälkeisessä pesurissa. Vetyperoksidin ja hapen käyttö valkaisuissa vaatii kelatointivaiheen, jotta vetyperoksidin hajoaminen voidaan estää. (Henricson 2004, 11.)

Kelatointivaiheessa massa on keskisakeaa ja siihen ajetaan muutama kilo kelatointiainetta per tonni, pH:n ollessa 5-6. Kelatointivaihe on hyvin lyhyt, yleensä alle 30 minuuttia ja lämpötila asetetaan sopimaan kelatointivaiheen ympärillä oleviin valkaisu vaiheisiin sopiviksi. Teoriassa on annettu suuntaa antava taulukko siitä, millainen metallipitoisuus on ennen ja jälkeen kelatoinnin (taulukko 6). (Henricson 2004, 11.)

Taulukko 6. Kelatoinnin vaikutus havumassan metallipitoisuuksiin. (Henricson 2004, 11.)

	Metal content, ppm				
	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu
Before chelation	1400	300	11	47	0.6
After chelation	500-1000	120-280	6-8	< 5	0.1-0.2

Loppuvalkaisussa käytetään usein vielä peretikkahappoa. Se valmistetaan vetyperoksidista ja etikkahaposta. Valkaiseminen peretikkahapolla tehdään keskisakeudessa neutraalissa tai hieman happamissa olosuhteissa. Peretikkahappo on tehokas valkaisukemikaali, mutta sen teollinen käyttö on vielä erittäin harvinaista sen kalliin hinnan takia. (Henricson 2004, 13; Pelkonen 2012, 8.)

5 VALKAISUSEKVENSSIT

Massa valkaistaan tehtaalla useassa eri valkaisuvaiheessa. Keittomenetelmä sekä massan laatuvaatimukset vaikuttavat osaltaan siihen, millainen sekvenssi valitaan. Tyypillisesti valkaistu massa on tasolla ISO 86 - 92% -vaaleus. Vaaleustavoite riippuu siitä, millaista lopputuotetta halutaan ja mistä puuraaka-aineesta sitä tehdään. Valkaisu koostuu erilaisista sekvensseistä, joissa käytetään erilaisia reaktioita ja kemikaaleja. Valkaisussa on vuorotellen happamia ja emäksisiä vaiheita. (Henricson 2004, 14; Pelkonen 2012, 6.)

Kappaluku ja kuitukimppujen määrä vähenee ja vaaleus kasvaa siirryttäessä vaiheesta toiseen. Kuitenkin massan saanto ja viskositeetti laskevat pitkin valkaisu. Valkaisukemikaalien kokonaismäärä riippuu tulevasta kappaluvusta ja prosessiolosuhteista. Taulukosta 7. nähdään kuinka massan ominaisuudet kehittyvät D/C–E–D–E–D–sekvenssissä valkaistaessa havua suhteellisen korkeaan kappalukuun. Massan vaaleus kasvaa samalla kun kappaluku pienenee. Loppuvaaleus viimeisen klooridioksidivaiheen jälkeen on yli 92%. Massan saanto ja viskositeetti puolestaan laskevat sekä kappaluku on enää 0,8. (Henricson 2004, 14.)

Taulukko 7. Havumassan valkaisuolosuhteet D/C–E–D–E–D–sekvenssissä. (Henricson 2004, 14.)

	Properties after stage				
	Kappa number	Yield, %	Brightness, %	Viscosity CED, dm ³ /kg	Dirt count, x1,000/m ²
Unbleached	37.7	100.0	26.4	1145	21.0
D/C (30% ClO ₂)	12.1	97.7	33.3	1005	8.8
E	4.7	94.2	37.1	1050	12.9
D	0.9	92.4	85.4	935	2.0
E	0.8	92.1	84.3	875	6.3
D	0.8	92.1	92.2	845	1.6

Valkaisu tuottaa suurimman osan jätevesistä koko tehtaalla. Massan kappaluku, valkaisuusekvenssi ja prosessiolosuhteet määrittelevät millaisen kuorman valkaisu asettaa ympäristölle. Jätevesien määrää voidaan pienentää huomattavasti suodosten tehokkaalla kierrättämisellä sekvenssin sisällä. Se, millä asteella

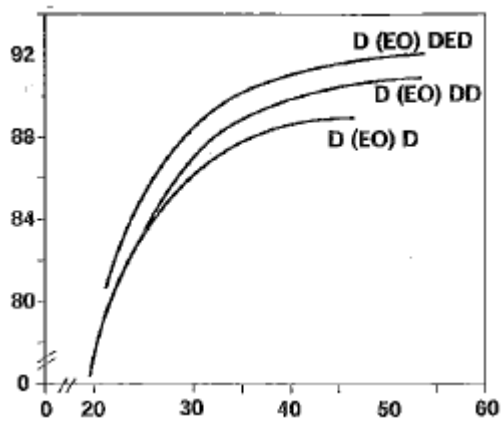
suodoksia voidaan kierrättää, riippuu pesureiden tehokkuudesta sekä prosessiolosuhteista. (Henricson 2004, 14.)

Teoriassa on esitetty yksi hyvin tyypillinen ECF- sekvenssi; O-D-EO-D-E-D ja sen kemikaalijakauma ja prosessiolosuhteet (taulukko 8). Klooridioksidia on ajettu eniten ensimmäiseen klooridioksidivaiheeseen ja huomattavasti vähemmän toiseen ja kolmanteen klooridioksidivaiheeseen. Tällä kemikaalijakaumalla on pyritty pääsemään jo alkuvalkaisussa mahdollisimman suureen vaaleuteen ja näin ollen myös natriumhydroksidin määrää on ollut mahdollista vähentää loppuvalkaisussa. Nähdään myös eri vaiheiden tyypilliset lämpötilat ja viiveajat sekä lopulliset pH:t. (Henricson 2004, 14.)

Taulukko 8. Tyypillinen kemikaalikulutus ja prosessiolosuhteet O-D-EO-D-E-D-sekvenssissä. (Henricson 2004, 15.)

	O	D	(EO)	D	E	D
Chemical applied, kg/ton						
O ₂	30	-	5	-	-	-
ClO ₂	-	15	-	8	-	5
NaOH	30	-	25	5	5	-
End pH	11	3	10.6	3.5	10.6	4
Temperature, °C	95	60	70	70	70	70
Time, min	30	30	60	180	60	180
Consistency, %	12	3	12	12	12	12

Massan vaaleuteen vaikuttaa myös se, kuinka monivaiheinen sekvenssi valitaan (kuva 7). Viisivaiheinen sekvenssi D(EO)DED yltää korkeimpaan vaaleuteen (92%) kun taas kolmivaiheinen sekvenssi D(EO)D saavuttaa alhaisimman vaaleuden (88%). Kemikaalikulutus on sama nelivaiheisessa sekvenssissä kuin viisivaiheisessa sekvenssissä (55kg act Cl/odt). Kolmivaiheinen sekvenssi kuluttaa vähiten kemikaaleja (46kg act Cl/odt). Sekvenssin valintaan vaikuttaa osaltaan myös vaaleustavoite. Mikäli vaaleustavoite on 92% ISO täytyy valita viisivaiheinen sekvenssi, mutta jos vaaleustavoite on hieman alhaisempi, kuten 88 % ISO, on tähän tavoitteeseen pyrkiminen edullisempaa kolmivaiheisella sekvenssillä kemikaalikulutuksen ollessa vähäisempää. (Gullichsen & Fogelholm 2000, A658.)



Kuva 7. Massan vaaleus (% ISO) kemikaalien kulutuksen (kg act Cl/ odt) funktiona valkaisuissa kolmi-, neljä- ja viisivaiheisessa valkaisuusekvenssissä (Gulichsen & Fogelholm 2000, A658.)

6 VALKAISUKEMIKAALIT

Valkaisuprosessi on monivaiheinen, ja jokaisessa vaiheessa käytetään valkaisukemikaaleja. Eri vaiheiden välissä massa pestään ja säädetään pH, lämpötila ja sakeus seuraavaa valkaisukemikaalia varten sopivaksi. (Stålhandske 2009, 5.)

Klooridioksidi (ClO_2) on nykyään yleisin ja tehokkain käytössä oleva kloorikemikaali. Se poistaa tehokkaasti massasta tikkuja, uutteita ja kuitukimppuja. Klooridioksidin kulutusta kuvataan aktiivikloorina. Yksi painoyksikkö klooridioksidia vastaa 2,63 painoyksikköä klooria. Klooridioksidi reagoi pääasiassa sellaisten lingiinirakenteiden kanssa, joissa on vapaita fenolisia hydroksyyliiryhmiä. Sitä käytetään Veitsiluodon valkaisulla kolmessa vaiheessa D_0 -, D_1 - ja D_2 -vaiheissa. Klooridioksidi on erittäin myrkyllinen vihreäkeltainen pistävänhajuinen yhdiste. (Stålhandske 2009, 34; Väisänen 2013, 14.)

Klooridioksidi on räjähtävä kaasu, joten sen kuljetus ja varastoiminen on hankalaa. Valmistus tapahtuu sellutehtaalla ja se varastoidaan vesiliuoksena. Klooridioksidia syntyy kun natriumklooraattia (NaClO_3) pelkistetään happamissa olosuhteissa. Happona on yleensä rikkihappo (H_2SO_4), mutta voidaan käyttää myös suolahappoa (HCl). Pelkistimenä on natriumkloridi, rikkidioksidi, metanoli tai vetyperoksidi. Klooridioksidi ärsyttää limakalvoja, silmiä ja aiheuttaa hengitysvaikeuksia. Se syövyttää rakennusmateriaaleja kuten metalleja ja betonia. (Stålhandske 2009, 34; Väisänen 2013, 14.)

Happi (O_2) on erittäin yleisesti käytetty valkaisukemikaali. Sitä käytetään O, EO, EOP ja PO-vaiheissa. Happi on hajuton, väritön, mauton ja hieman ilmaa raskaampi kaasu. Vapaa happi voi helposti reagoida muiden aineiden kanssa ja se ylläpitää palamista. Happi ei ole syttyvää, mutta se lisää tulipalon voimakkuutta. Happi reagoi klooridioksidin ohella sellaisten lingiinirakenteiden kanssa, joissa on vapaita fenolisia hydroksyyliiryhmiä. Happi on tehokas ja melko edullinen kemikaali. Sen käyttö on yleistynyt huikeasti kiristyneiden ympäristövaatimusten takia. (Stålhandske 2009, 6; Väisänen 2013, 16.)

Natriumhydroksidi (NaOH) on erittäin reaktiivinen emäksinen aine, jota käytetään massan valkaisemiseen. Natriumhydroksidia käytetään E-vaiheissa. Se syövyttää voimakkaasti ihoa, limakalvoja ja silmiä. Se on kirkasta tai hieman sameaa nestettä. (Väisänen 2013, 17; Stora Enso EcoOnline.)

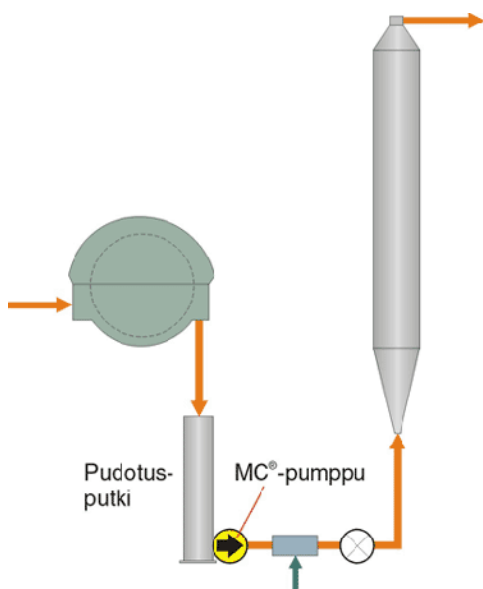
Vetyperoksidi (H₂O₂) on veteen liukeneva, väritön ja kirkas yhdiste. Vetyperoksidi on P, EOP ja PO -vaiheiden kemikaali. Korkeissa pitoisuuksissa yhdisteellä on pistävä haju ja se on erittäin voimakas hapetin, jonka käsittely vaatii varovaisuutta. Vetyperoksidia käytetään sekä mekaanisesti valmistetun että kemiallisesti valmistetun massan valkaisuun. ECF- valkaisussa vetyperoksidi nostaa massan loppuvaaleutta, hidastaa jälkikellertävyyttä sekä pienentää kloorautuneiden yhdisteiden määrää suodoksissa. (Henricson 2004, 17; Stålhandske 2009, 17.)

Peretikkahappoa (Paa) käytetään loppuvalkaisukemikaalina valkaistun massan tornissa. Peretikkahappo lisää vaaleutta, estää jälkikellertymistä ja tuo valkaistuun massaan säilyvyyttä.

(Henricson 2004, 16; Stålhandske 2009, 4; Stora Enso EcoOnline.)

7 VALKAISUVAIHEEN LAITTEET

Valkaisuvaiheessa on pesuri, pudotusputki, MC-pumppu, kemikaalisekoitin sekä reaktiotorni (kuva 8). Massa kulkee pesurin kautta pudotusputkeen. Pudotusputken jälkeen tulee MC-pumppu, jonka kautta massa kulkee kemikaalisekoittimelle. Kemikaalisekoittimessa massaan syötetään valkaiseva aine. Sekoittimen jälkeen valkaisureaktio tapahtuu reaktiotornissa, jonka jälkeen massa kulkee seuraavaan prosessiin. (Väisänen 2013, 22.)



Kuva 8. Massan kulku valkaisuvaiheessa. (Väisänen 2013, hakupäivä 3.11.2014)

Pesurissa massa pestään vedellä/suodoksella hyvin ja saadaan näin massasta ylimääräiset jakeet pois. Massa vaalenee lingiin ja epäpuhtauksien poiston seurauksena. Pesujen tarkoituksena on vähentää valkaisuvaiheiden kemikaalikulutuksia. Valkaisun alueelta pesusuodokset päätyvät lopulta jäteveden puhdistukseen. (Väisänen 2013, 22.)

Pudotusputkeen menevään massaannostellaan eri kemikaaleja ennen MC-pumppua. Pudotusputken näkölasista nähdään massan väri ja siitä voidaan hieman päätellä massan laatua. Kemikaalipitoisuuksien, lämpötilan ja reaktio-

olosuhteiden tulee olla oikeissa suhteissa, jotta kemiallinen reaktio tapahtuu parhaalla mahdollisella tavalla. (Väisänen 2013, 22.)

Keskisakean massan pumppu eli MC-pumppu on yksi valkaisuun tärkeimmistä päälaitteista. Pesuvaiheissa massan sakeus nostetaan alhaisesta sakeudesta keskisakeuteen noin 8-16%:n. (Väisänen 2013, 22.)

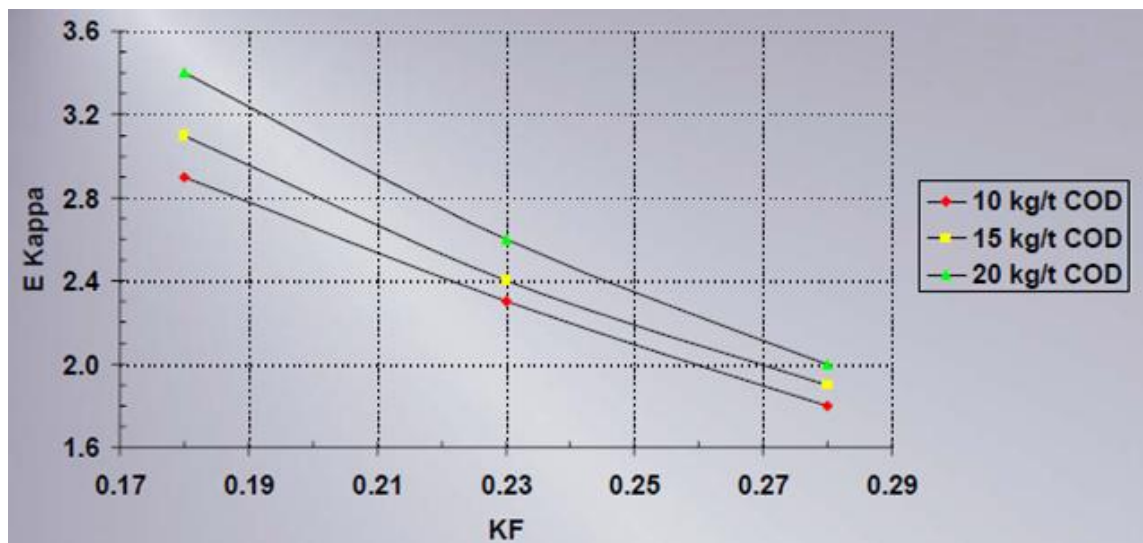
Kemikaalisekoittimet ovat MC-pumppujen rinnalla valkaisuun tärkeimpiä päälaitteita. Sekoittimien laadukas toiminta takaa kemikaalien parhaan sekoituksen. Sekoittimet sijaitsevat valkaisussa ennen reaktiotorneja. Eri kemikaaleille on valmistettu eri sekoittimensa. Kemikaalien sekoittaminen massaan on hyvin tärkeä osa prosessia. Kemikaali tulee sekoittaa massaan hyvin, jotta saadaan tuotteesta tasalaatuista. Huono sekoitus lisää kemikaalikulutusta, energiankulutusta sekä huonontaa samalla valkaistun massan laatua. (Väisänen 2013, 22.)

8 PESUHÄVIÖN MERKITYS VALKAISUSSA

Kuten aikaisemmin on todettu, massan vaaleus ja laatu on monen tekijän summa. Yksi suurimmista vaaleuteen vaikuttavista tekijöistä on se, kuinka hyvin massaa onnistutaan pesemään ja kuinka tehokasta pesu on. Massaa pestään valkaisu vaiheiden välissä ja pesuilla pyritään poistamaan liuenneet orgaaniset ja epäorgaaniset aineet. Huono pesutulos voi häiritä seuraavaa valkaisu vaihetta ja lisätä kemikaalikulutusta sekä huonontaa vaaleutta. (Liimatainen 2012, 12.)

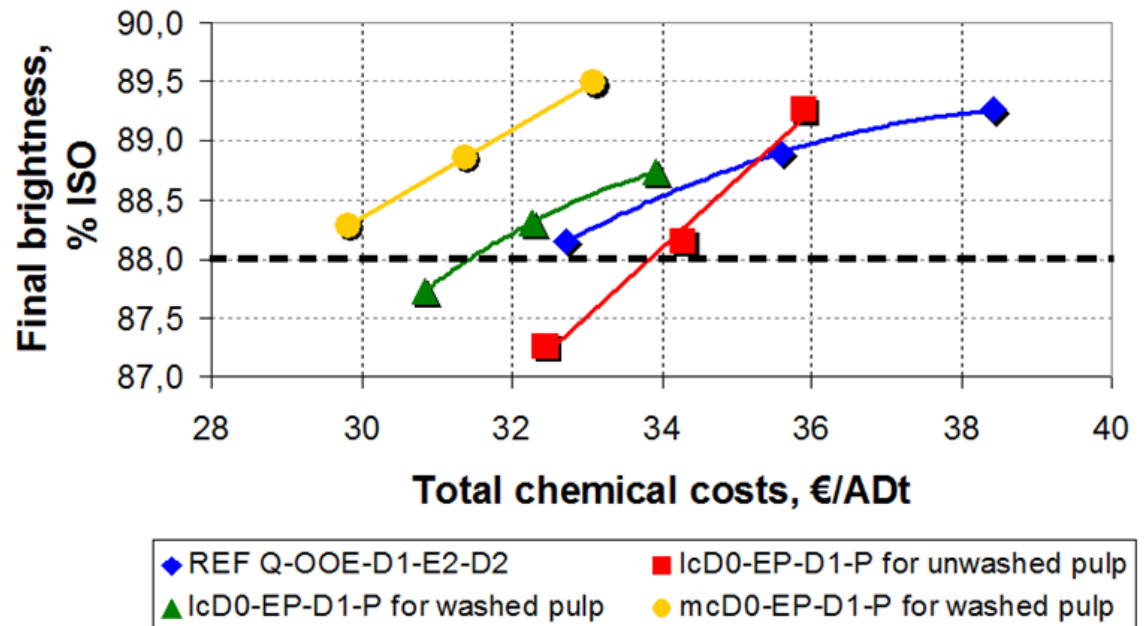
Pesutulosta kuvataan usein pesuhäviöllä, joka ilmaistaan pestyn massan sisältämien ainesosien määrällä. Pesuhäviön mittana käytetään yleensä COD:ta eli kemiallista hapen kulutusta. (Isotalus 2012, 22)

Kuvasta 9. nähdään pesuhäviön vaikutus valkaisukemikaalien kulutukseen.



Kuva 9. Pesuhäviön vaikutus valkaisukemikaalien kulutukseen. (Carmichael 2012, hakupäivä 3.11.2014.)

Veitsiluodon massalle tehtyjen laboratorionkokeiden tulokset näkyvät kuvassa 10. Pestyllä massalla (vihreä) valkaisukustannukset samaan loppuvaaleuteen ovat alhaisemmat kuin pesemättömällä massalla (punainen). Molemmat massat on valkaistu samalla sekvenssillä, LcD₀-EP-D₁-P. LC-lyhenne tarkoittaa, että D₀-vaihe on suoritettu Veitsiluodon tapaan matalassa sakeudessa.



Kuva 10. Massan loppuvaaleuden suhde valkaisu-kustannuksiin. (Laboratorio Veitsiluoto 2012, hakupäivä 3.11.2014.)

9 METALLIEN VAIKUTUS MASSAN LAATUUN

Sellutehtaan prosessiin kuulumattomia aineita sanotaan vierasaineiksi. Prosessiin kertyessään vierasaineet voivat aiheuttaa valkaisuissa saostumia, korroosiota, lisätä kemikaalien kulutusta sekä alentaa massan vaaleutta. Vierasaineita pääsee prosessiin puuraaka-aineen, kemikaalien, vesien ja jätevesisuodosten mukana. (Keinänen 2000,38.)

Vetyperoksidi-, happi- ja peretikkahappovaiheiden toiminta heikkenee metallien määrän kasvaessa. Lisäksi valkaisulta lähtevässä massassa ei saisi olla liikaa metalleja, sillä metalli-ionit voivat vaikeuttaa paperikoneiden ajettavuutta saostumien takia sekä heikentää massan vaaleutta katalysoimalla värillisten yhdisteiden syntymistä. Kelatointi-vaihe (Q) poistaa tehokkaasti metalleja, mutta myös klooridioksidivaiheet ovat tähän otollisia. (Keinänen 2000, 67; Henricson 2004, 11.)

Rauta katalysoi vetyperoksidin hajoamista ja aiheuttaa näin kemikaalin ylimääräistä kulutusta sekä heikentää vaiheiden valkaisu-tehoa. Siirtymämetallit voivat lisätä myös vetyperoksidivaiheessa radikaaliyhdisteiden syntymistä, jotka voivat suurissa pitoisuuksissa aiheuttaa hiilihyaattien pilkkoutumista. Jo pienetkin rautamäärät (5-30 mg/kg) huonontavat vetyperoksidin tehoa. (Heinonen 1994, 27; Keinänen 2000, 42.)

Mangaani hajottaa myös vetyperoksidia. Vetyperoksidin hajoaminen tapahtuu jo hyvin pienissä mangaanipitoisuuksissa. Mangaania saadaan poistetuksi massasta alhaisessa pH:ssa. Mangaani on vähemmän vahingollinen massan viskositeetille kuin kupari ja rauta, mutta mangaani heikentää kuitenkin massan vaaleutta sen pitoisuuden noustessa liian korkeaksi happi- ja vetyperoksidivaiheissa. (Heinonen 1994, 28; Keinänen 2000, 67.)

Kalsium on liukoinen happamissa oloissa. Valkaisuissa kalsium voi aiheuttaa haitallisia saostumia ja sen määrää valkaisuissa pyritään vähentämään samoin

kuin rautaa ja mangaania. Lehtipuumassa sisältää enemmän kalsiumia kuin havupuumassa. (Keinänen 2000,67;44.)

Magnesiumia tulee tehtaalle puun ja lisäkemikaalien mukana. Se on erittäin hyödyllinen aine alkalisessa vetyperoksidivaiheessa, sillä se estää vetyperoksidin hajoamista. Magnesiumia ei niinkään poisteta massasta, vaan magnesiumsulfaattia ($MgSO_4$) lisätään valkaisu kiertoon. (Keinänen 2000, 43.)

10 MASSAN METALLIPITOISUUS

Stora Enso Veitsiluodon sellutehtaalla v. 2014 seisokissa tehtiin sekvenssimuutos, jossa alkuvalkaisussa sijaitseva kelatointivaihe (Q) muutettiin klooridioksidivaiheeksi (D₀). Metallimäärityksiä Veitsiluodon valkaisuilla ei ole lähiaikoina tehty, joten tämän takia haluttiin selvittää puristimilta otettujen massojen metallipitoisuudet.

Massasta kerättiin näytteet neljältä eri puristimelta. Näytteet otettiin ruskeapuolen happivalkaisun pesupuristimen kakusta, D₀-vaiheen puristimen kakusta, D₁-vaiheen puristimen kakusta ja D₂-vaiheen puristimen kakusta (kuva 11). Näytteenottoaika ja tuotantovauhti merkattiin ylös. Tämän jälkeen massat vietiin laboratorioon, jossa niistä analysoitiin ensin kuiva-aine- ja tuhkapitoisuus. Tämän jälkeen tuhkasta määritettiin kalsium-, mangaani-, magnesium- ja rautapitoisuudet. Näytteet kerättiin sekä koivu- että havujaksolla.



Kuva 11. Puristinnäytteitä metallimäärityksiin.

10.1 Koivumassan metallipitoisuudet

Näytteet olivat koivusellun puristinnäytteitä ja ne kerättiin 28.10.2014 valkaisu-
tuotannon ollessa 1280 ts/d. Metallit on laskettu mg:na abs. kuivaa sellukiloa
kohti. Tulokset on merkitty taulukkoon 9.

Taulukko 9. Koivunäytteiden metallimääritykset.

	Happivalkaisun pesupuristin	D ₀ -vaiheen pesupuristin	D ₁ -vaiheen pesupuristin	D ₂ -vaiheen pesupuristin
Massan sakeus-%	32,9	27,6	27,4	27,8
Tuhka (450 C), %	2,27	0,36	0,76	0,56
Kalsium, Ca mg/kg	1961	210	200	180
Mangaani, Mn mg/kg	79	0	0	0
Magnesium, Mg mg/kg	501	43	330	240
Rauta, Fe mg/kg	0	0	30	20
Klooridioksidiannos kg akt Cl/ts		15,3	23,5	8,1

Kalsium peseytyy hyvin jo valkaisu-
alussa D₀-vaiheessa. Myöhemmissä D₁- ja
D₂-vaiheissa peseytyminen on vähäisempää.

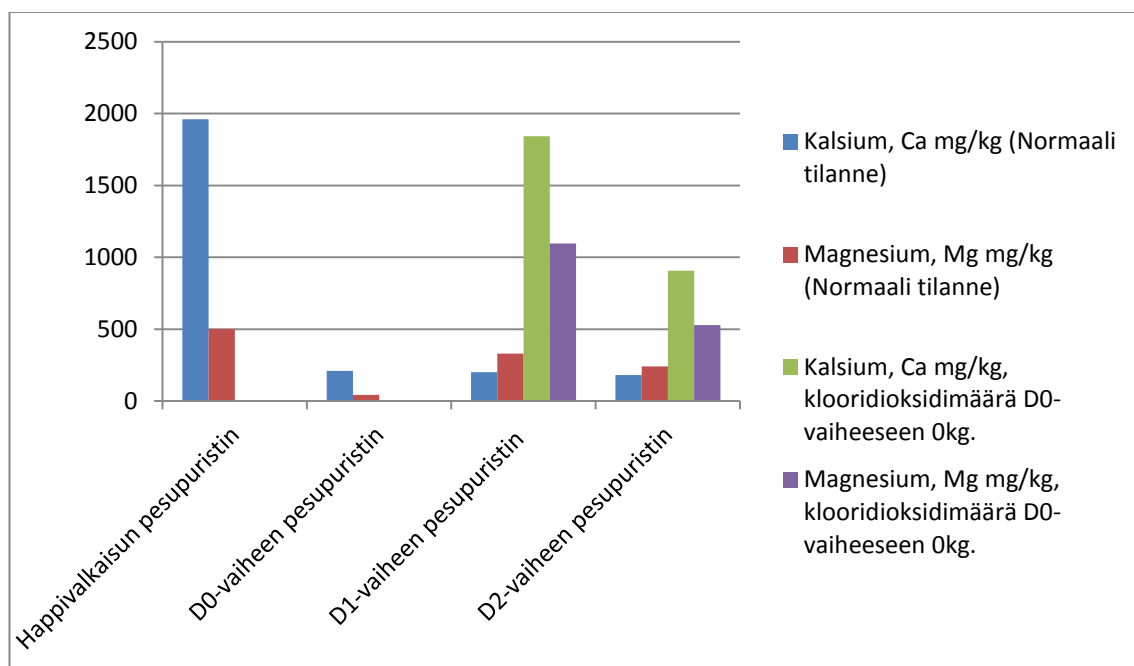
Mangaani poistuu hyvin jo D₀-vaiheessa. Pienet, lähes olemattomat pitoisuudet
myöhemmissä vaiheissa voivat johtua analyysitarkkuudesta.

Magnesium-pitoisuus on laskenut D₀-vaiheessa. D₀-pesupuristimen jälkeen
massaan lisätään magnesiumsulfaattia (MgSO₄), minkä vuoksi magnesium-
pitoisuus loppuvalkaisu-
kasvaa. Magnesium on tarkoitettu suojaamaan väli-
happivaiheessa massaa haitallisilta reaktioilta.

Rautaa esiintyy mittausten mukaan vasta D₁- ja D₂-puristimien massoissa.
Mahdollisesti rauta on peräisin magnesiumsulfaattilisäyksestä, valkaisu-
suodoksista tai vesistä.

Metallinäytteet otettiin koivumassasta myös koeajojen aikana jolloin D₀-vaiheeseen ei mennyt ollenkaan klooridioksidia, mutta vaiheen pH oli säädetty jätehapolla 3,5-4,0. Koivulla ei kuitenkaan ehditty saamaan kaikilta puristimilta näytteitä. Näytteet saatiin D₁- ja D₂-puristimilta.

Kuvasta 12. nähdään, että koeajon aikana kalsium- ja magnesiumpitoisuudet ovat selkeästi korkeammalla.



Kuva 12. Koivun kalsium- ja magnesiumpitoisuuksien vaihtelut eri ajomalleilla.

Tarkasteltiin myös rauta- ja mangaanipitoisuuksia. Veitsiluodossa on vuosina 2002-2005 seurattu rauta- ja mangaanipitoisuuksia. Verrattaessa näihin aikaisempiin tuloksiin rauta- ja mangaanipitoisuudet ovat pysyneet sekvenssimuutoksen jälkeen samalla tasolla. Veitsiluodon metallipitoisuudet ovat pienempiä tarkasteltaessa esimerkiksi Oulun tai Varkauden tehtaiden metallipitoisuuksia.

10.2 Havumassan metallipitoisuudet

Näytteet olivat havusellun puristinnäytteitä ja ne kerättiin 11.11.2014 valkaisun tuotannon ollessa 995 ts/d. Metallit on laskettu mg:na abs. kuivaa sellukiloa kohti. Tulokset on merkitty taulukkoon 10.

Taulukko 10. Havunäytteiden metallimääritykset

	Happivalkaisun pesupuristin	D ₀ -vaiheen pesupuristin	D ₁ -vaiheen pesupuristin	D ₂ -vaiheen pesupuristin
Massan sakeus-%	27,1	26,9	23,3	32,1
Tuhka (450 C), %	1,78	0,60	0,33	0,36
Kalsium, Ca mg/kg	1623	237	110	115
Mangaani, Mn mg/kg	69	2	0	0
Magnesium, Mg mg/kg	539	71	48	45
Rauta, Fe mg/kg	0	18	15	6
Klooridioksidiansios kg akt Cl/ts		26,8	21,8	5,5

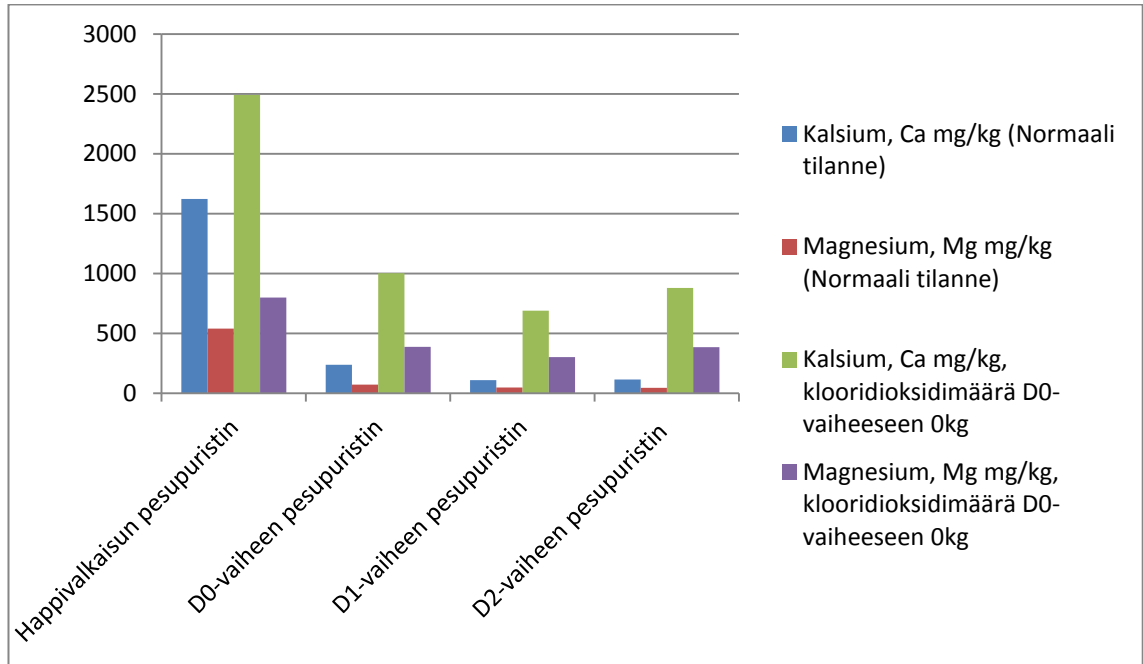
Kalsium peseytyy hyvin jo valkaisuun alussa D₀-vaiheessa. Myöhemmissä D₁- ja D₂-vaiheissa peseytyminen on vähäisempää.

Myös mangaani peseytyy hyvin jo valkaisuun alussa D₀-vaiheessa. Pienet pitoisuudet myöhemmissä vaiheissa saattavat johtua analyysitarkkuudesta.

Magnesium-pitoisuus on laskenut D₀-vaiheessa. D₀-pesupuristimen jälkeen massaun lisätään magnesiumsulfaattia (MgSO₄). Näytteiden ottamisen aikaan huomattiin, että magnesiumsulfaattia menee kiertoön vain noin puolet oikeasta määrästä annosteluvaikeuksien takia.

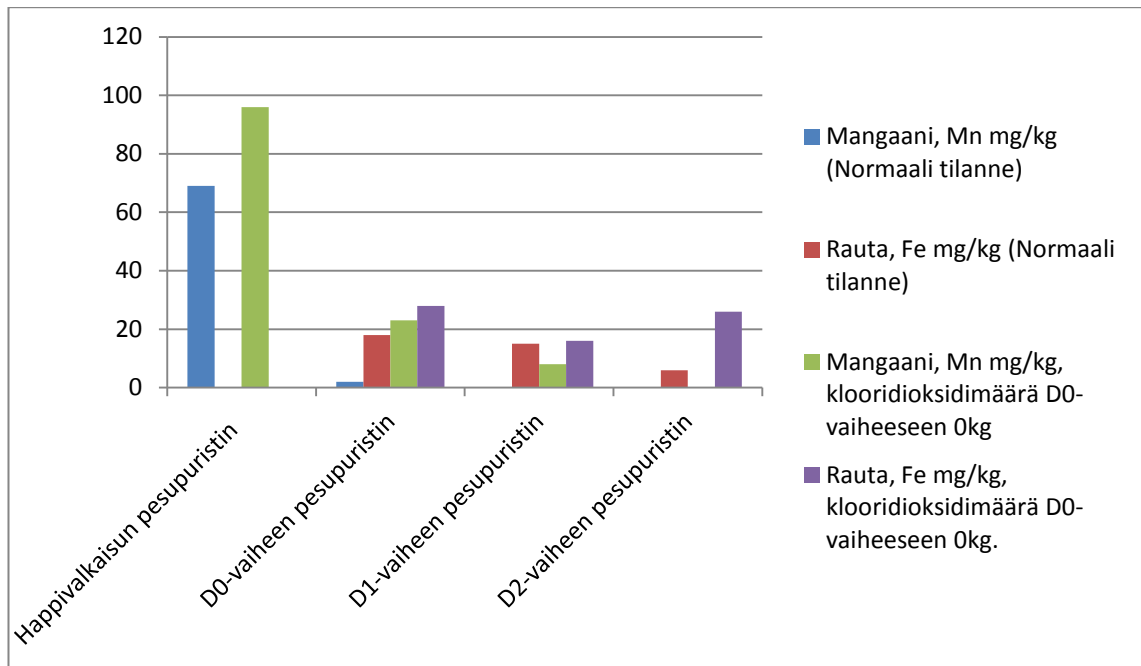
Rautaa ei esiintynyt mittausten mukaan lainkaan ruskean puolen happivalkaisuun pesupuristimella. D₀-, D₁- ja D₂-puristimilla rautaa esiintyy, mutta rautapitoisuus laskee valkaisuun loppua kohden.

Metallinäytteet otettiin havulla myös tilanteessa jolloin D₀-vaiheeseen ei mennyt lainkaan klooridioksidia. Tulokset on merkitty kuvaan 13. Nähdään, että kalsium- ja magnesiumpitoisuudet ovat suuremmat tässä tilanteessa verrattaessa normaaliin ajomalliin. Tosin on heti todettava, että myös lähtötasot happivalkaisuilla ovat olleet suuremmat.



Kuva 13. Havun kalsium- ja magnesiumpitoisuuksien vaihtelut eri ajomalleilla.

Kuvasta 14. nähdään myös, että havun mangaani- ja rautapitoisuudet ovat hie-
man suuremmat koeajojen aikana. Verrattaessa aikaisempina vuosina tehtyihin
rauta- ja mangaanipitoisuuksien määrittäisiin sekvenssimuutoksen jälkeiset me-
tallipitoisuudet ovat samalla tasolla.



Kuva 14. Havun mangaani- ja rautapitoisuuksien vaihtelut eri ajomalleilla.

11 MASSAN SAKEUS

Massan COD-pesuhäviötasot ennen klooridioksidivaiheita tarkistettiin. Pesuhäviö määrittäminen vaatii sakeuden määrittämisen massasta.

Massasta laboratoriossa tehtävää sakeusanalyysitulosta käytetään mm. prosessin ohjaukseen eri vaiheissa sekä sakeusmittareiden tarkistamiseen. Sakeus tulee määrittää myös siksi, että kemiallinen hapenkulutus (kg COD/ts) voidaan laskea.

Valkaisun D₀-, D₁- ja D₂-suotimet on korvattu puristimilla 2000-luvulla jolloin sakeudet ovat korkeammat. Valkaisun E₁- ja E₂-suotimet ovat alkuperäisiä suotimia vuodelta 1977. Tämä oli yksi syy siihen, miksi haluttiin seurata sakeutta ja COD:ta juuri ko. suotimilta.

Sakeus ja COD määritettiin samasta näytteestä. Näytteet kerättiin E₁- ja E₂-suotimilta. E₁-suotimelta kerättiin koivujaksolla kolme näytettä sekä havujaksolla kolme näytettä. E₂-suotimelta kerättiin myös koivujaksolla kolme näytettä ja havujaksolla kolme näytettä.

Ensin suodatinpaperi punnitaan ja merkitään paino ylös (C). Näyteastia punnitaan myös tyhjänä ja merkitään paino ylös (A). Näyteastiaan laitetaan massaa ja merkitään paino ylös (B). Näytteen sekaan lisätään tislattua vettä niin, että näyte sekoittuu hyvin. Tämän jälkeen näytemäärä suodatetaan suodatinpaperin läpi. Saatu kakku (kuva 15) kuivatetaan pikakuivaajassa ja jäädytetään. Kun näytekakku on kuiva, se punnitaan (D) ja sakeus lasketaan kaavasta:

$$\text{Sakeus \%} \quad (D - C) \div (B - A) \times 100$$

A= näyteastia tyhjänä, g

B= näyteastia + märkä massa, g

C= suodatinpaperi, g

D= suodatinpaperi kuivana + massa, g.

(Kukkonen 2014, 1.)



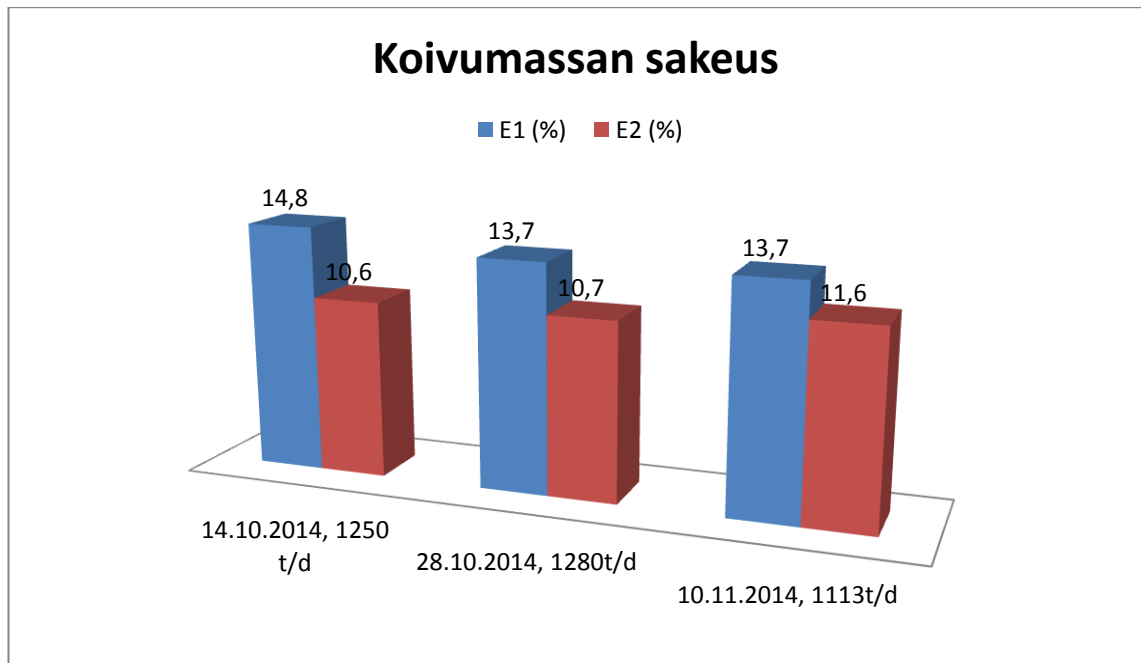
Kuva 15. Valmiit sakeusnäytekakut. Oikealla E1-vaiheesta otetut näytteet ja vasemmalla E2-vaiheesta otetut näytteet.

11.1 Koivumassan sakeus

Sakeusnäytteet otettiin koivujaksoilla E₁- ja E₂-suotimilta:

- 14.10.2014 valkaisu tuotantovauhdin ollessa 1250t/d,
- 28.10.2014 valkaisu tuotantovauhdin ollessa 1280t/d,
- 10.11.2014 valkaisu tuotantovauhdin ollessa 1113t/d.

Tulokset on merkitty kuvaan 16.



Kuva 16. Koivumassan sakeudet.

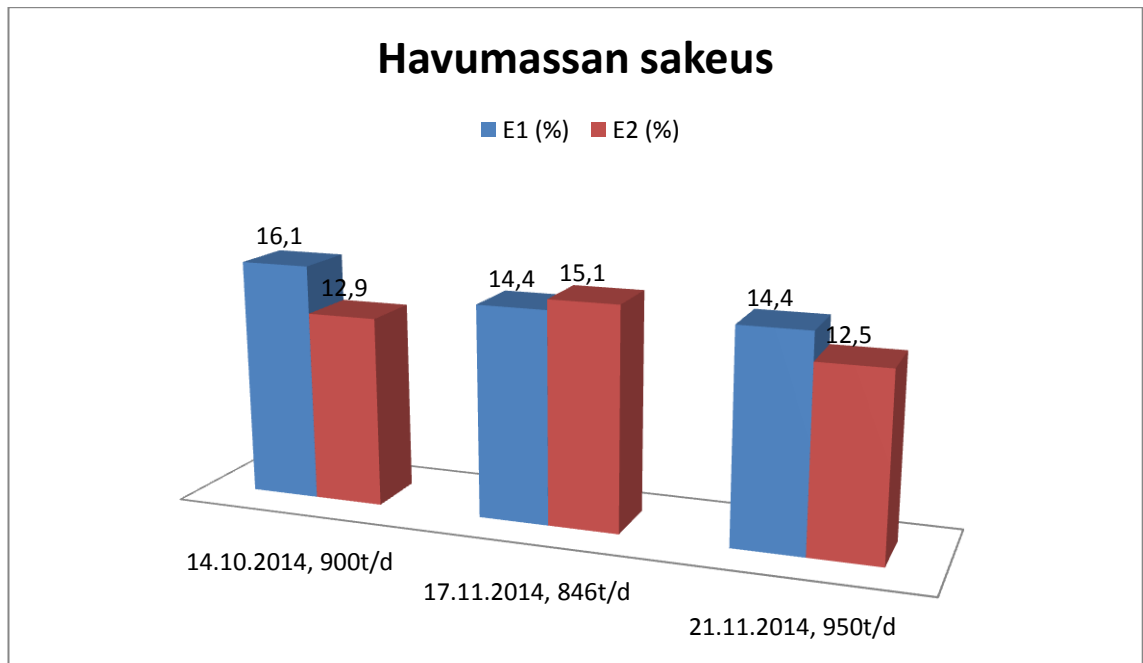
Sakeuksia seurattiin pistokokein. Koivulla sakeudet ovat suurempia E₁-suotimella kuin E₂-suotimella.

11.2 Havumassan sakeus

Sakeusnäytteet otettiin havujaksoilla E₁- ja E₂-suotimilta:

- 14.10.2014 valkaisu tuotantovauhdin ollessa 900t/d,
- 17.11.2014 valkaisu tuotantovauhdin ollessa 846t/d,
- 21.11.2014 valkaisu tuotantovauhdin ollessa 950t/d.

Tulokset on merkitty kuvaan 17.



Kuva 17. Havumassan sakeudet.

Sakeuksia seurattiin pistokokein. Myös havulla sakeudet ovat hieman alhaisempia E₂-suotimella kuin E₁-suotimella. Yleisesti ottaen sakeudet ovat korkeampia kuin koivumassalla. Tämä johtunee ainakin osittain havun alhaisemmista tuotantonopeuksista sekä kuidun erilaisista ominaisuuksista.

12 MASSAN COD

Valkaisun pesuhäviön mittana käytetään kemiallista hapenkulutusta eli COD:ta. Massan kemiallisen hapenkulutuksen avulla voidaan arvioida pesuvaiheen tehokkuutta ja massasulpun mukana kulkeutuvan veteen liukenevan orgaanisen aineen määrää. Riippumatta massalaadusta 1 kg COD/ts vastaa aktiivikloorinkulutuksena 0,2-0,6 kg akt.Cl/ts. Massan COD-pesuhäviötasoja ennen klooridivaiheita ei normaalisti seurata. COD määritettiin samoista näytteistä kuin sakeudet. Näytteet kerättiin E₁- ja E₂-suotimilta, sekä havu- että koivujaksoilla yhteensä kuusi kappaletta.

COD:ta määritettäessä tulee ensin määrittää massasta sakeus. Tämän jälkeen massanäytteestä puristetaan nestettä, joka suodatetaan suodatinpaperin läpi. Neste laimennetaan sopivalla kertoimella, tässä tapauksessa E₁-suotimen neste laimennettiin 10/100-suhteella ja E₂-suotimen neste 25/50-suhteella. Laimennuksia pyritään käyttämään mahdollisimman vähän, sillä mitä enemmän laimennusta, sitä enemmän virhettä tuloksessa. Laimennuksen jälkeen lisätään 3ml näytettä COD-putkeen ja annetaan näytteiden olla COD-reaktorissa kaksi tuntia. Tämän jälkeen näytteiden annetaan jäähtyä noin 30 minuuttia huoneenlämpöiseksi, minkä jälkeen ne mitataan Nova 60 fotometrillä. Tämän jälkeen COD lasketaan kaavasta:

$$\text{COD} = A \times (100 - C) \div (1000 \times C) \times 0,9$$

missä

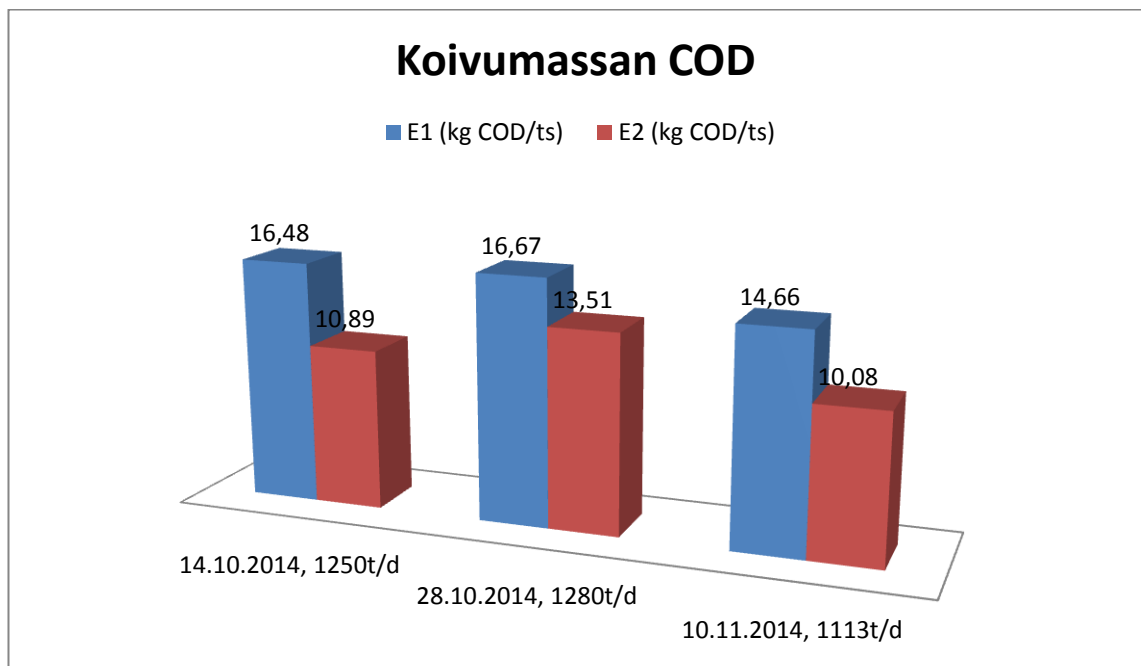
A= nesteen COD, mg/l

C= massan sakeus, % ja tulokset ilmoitetaan kg COD/ts.

(Kukkonen 2014, 2.)

12.1 Koivumassan COD

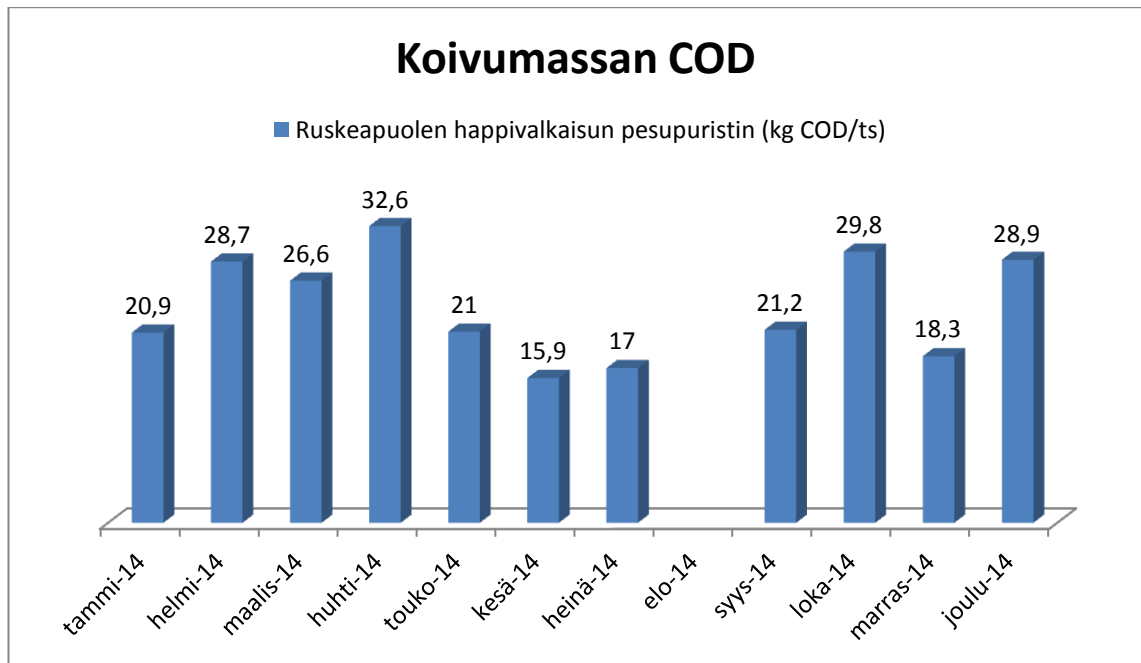
Massan COD-pesuhäviö määritettiin samoista näytteistä kuin koivumassan sakeudet, joten näytteenottoajat ja tuotantonopeudet ovat samat kuin koivumassan sakeusnäytteissä. Tulokset on merkitty kuvaan 18.



Kuva 18. Koivumassan COD-pesuhäviö.

E_1 -vaiheen pesuhäviö on suurempaa kuin E_2 -vaiheen. Tuotantonopeus, käytetyt pesuvedet ym. asiat vaikuttavat pesutulokseen.

Veitsiluodossa on olemassa COD-pesuhäviötasojen seuranta ruskeapuolen happivalkaisun pesupuristimen kakusta ja niitä seurataan kuukausittain. Tulokset on merkitty kuvaan 19.

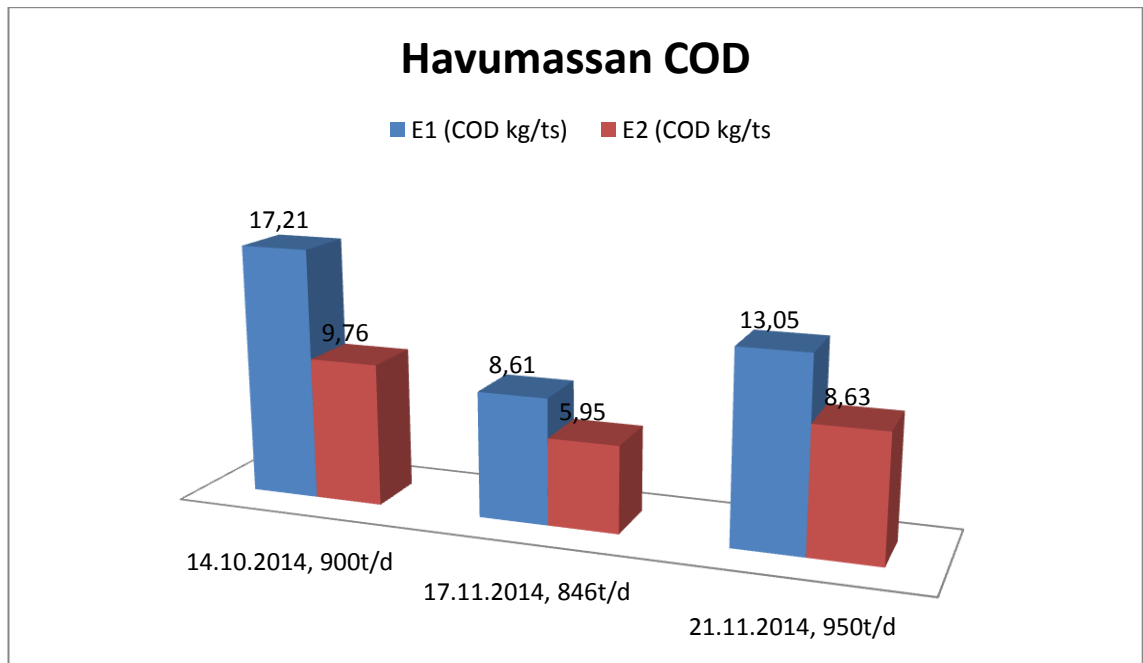


Kuva 19. Koivumassan COD-pesuhäviötasot happivalkaisun pesupuristimella.

Nähdään, että ruskean puolen pesut toimivat paremmin kesällä kuin talvella. Tämä on havaittu Veitsiluodossa usean vuoden aikana. Tämä tarkoittaa myös sitä, että talviaikaan jätevedenpuhdistamolle tulee enemmän jätevesikuormaa.

12.2 Havumassan COD

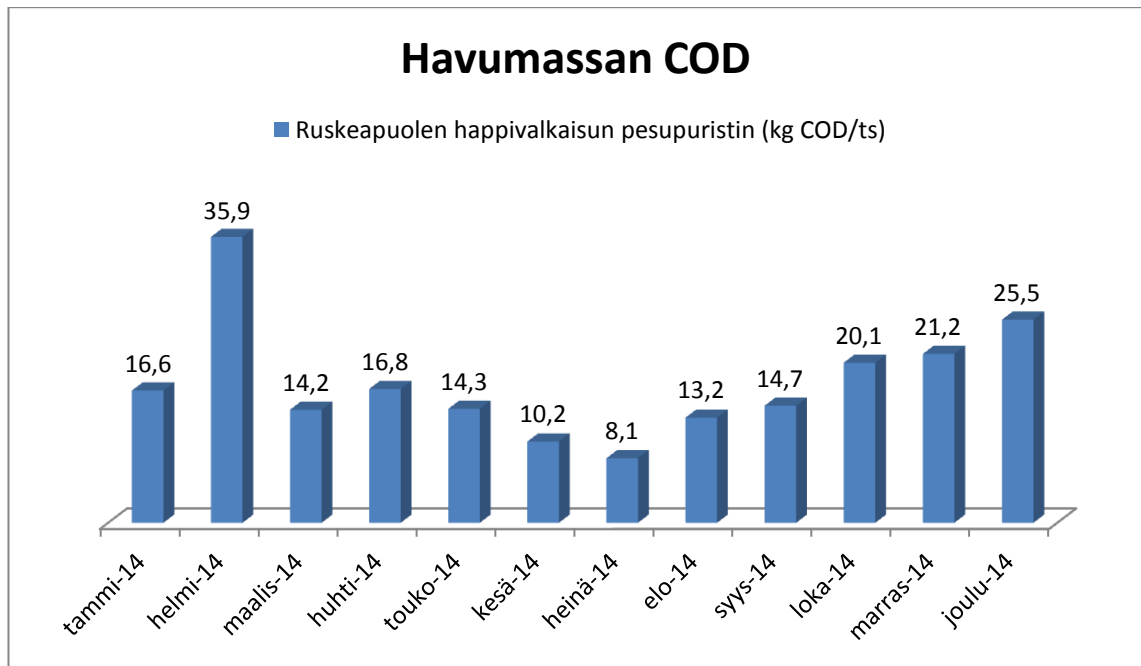
Massan COD-pesuhäviö määritettiin samoista näytteistä kuin havumassan sakeudet, joten näytteenottoajat ja tuotantonopeudet ovat samat kuin havumassan sakeusnäytteissä. Tulokset on merkitty kuvaan 20.



Kuva 20. Havumassan COD-pesuhäviö.

Havujaksolla E₁-vaiheessa pesuhäviö on suurempaa kuin E₂-vaiheessa. Pesuhäviöt ovat pienempiä havulla kuin koivulla ja tämä johtuu mm. havun pienemmistä tuotantonopeuksista.

Veitsiluodossa on olemassa COD-pesuhäviötasojen seuranta ruskeapuolen happivalkaisun pesupuristimen kakusta ja niitä seurataan kuukausittain. Tulokset on merkitty kuvaan 21.



Kuva 21. havumassan COD-pesuhäviötasot happivalkaisun pesupuristimella.

Pesuhäviötasot ovat selkeästi pienempiä happivalkaisulla havulla kuin koivulla. Tämä johtuu havun pienemmistä tuotantonopeuksista. Myös havulla pesutulokset ovat parempia kesäaikaan kuin talviaikaan.

13 KOEAJOT

Veitsiluodon sellutehtaalla otettiin käyttöön D₀-vaihe vuoden 2014 vuosiseisokin jälkeen. D₀-vaihe tuli kelatointivaiheen tilalle. Muutoksen jälkeen valkaisu-sekvenssi on D₀-O_p/O-D₁-E_p-D₂-Paa.

D₀-vaihetta ajettiin ensimmäinen kuukausi kappakertoimella 1,0 sekä havulla että koivulla. Tehtaalla haluttiin, että opinnäytetyössä selvitetään miten korkeampi kappakerroin D₀-vaiheessa vaikuttaa laatuun (vaaleus) ja valkaisu-kustannuksiin.

13.1 Koivukoeajot

Koivuvalkaisujen referenssi- ja koeajojaksot on esitetty taulukossa 11. Data on kerätty Wedge-analysointityökalusta. Tarkasteluun on otettu koivuajoista kaksi referenssijaksoa ja kaksi koeajojaksoa.

Tarkasteluun otetuista referenssi- ja koeajojaksoista on merkitty päivämäärä, ajankohta ja tarkasteltavan jakson pituus tunteina ylös. Taulukkoon on koottu tärkeimmät valkaisun kemikaalikulutuksiin vaikuttavat tekijät kuten valkaisun tuotantovauhti, massan pesuhäviö (johtokyky) sekä kapat ja vaaleudet eri vaiheissa.

Tarkasteluun on otettu mukaan klooridioksidin kulutukset D₀-, D₁- ja D₂-vaiheissa sekä erikseen että yhteen laskettuina. Lisäksi on laskettu D₀-vaiheen klooridioksidin kulutuksen osuus valkaisun kokonaisklooridioksidin kulutuksesta prosentteina. Tämän jälkeen on laskettu D₀-vaiheen kappakerroin, joka saadaan jakamalla D₀-vaiheeseen tulevan klooridioksidin määrä D₀-vaiheeseen tulevalla kapalla. Samalla periaatteella on laskettu valkaisun kappakerroin jakamalla valkaisun kokonaisklooridioksidin kulutus D₀-vaiheeseen tulevalla kapalla.

Tarkastelussa on otettu huomioon myös muiden valkaisuvaiheiden merkittävimmät kemikaalikulutukset ja kustannukset kuten alkalivaiheisiin kulumien hapen, vetyperoksidin ja natriumhydroksidin määrät. Kussakin referenssi- ja koeajopisteessä on laskettu valkaisuun kokonaiskemikaalikustannukset (€/ts) ja (€/ts)/tuleva kappa.

Koeajoissa ongelmia aiheutti ruskeamassan happivalkaisun pesupuristimen toiminta. Pesutulos oli ajoittain erittäin huono ja puristin jouduttiin useaan otteeseen myös ohittamaan kokonaan. Tuloksista on pyritty poistamaan kyseisten häiriöiden vaikutus tuloksiin.

Taulukko 11. Koivun referenssi- ja koeajojen tulokset. Valkaisukustannuksia laskettaessa mukana ovat kaikki olennaisimmat valkaisuun kemikaalikulutukset.

KOIVU		Referenssi 1 KOIVU	Referenssi 2 KOIVU	Koeajo 1 KOIVU	Koeajo 2 KOIVU
PVM		28.10-29.10	19.10-20.10	12.11.	15.11.
KLO		11.00-08.00	21.00-14.00	10.00-19.00	04.00-20.00
Jakso, h		21	17	9	16
Valkaisun tuotanto ADT/d		1254	1245	1307	1209
Pesuhäviö, mS/m	RM-torniin	327	298	371	121
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₀	13,1	11,5	21,4	21,4
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₁	17,0	17,5	14,0	13,5
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₂	9,6	7,9	9,6	4,9
ClO ₂ kg akt Cl/ts	Yhteensä	39,8	36,9	45,0	39,8
ClO ₂ kg akt Cl/ts	% D ₀ :ssa	33,0	31,1	47,6	53,7
Happi, kg/ts	Välihappi	17,8	17,7	17,3	14,1
NaOH, kg/ts	Välihappi	20,7	21,3	20,7	16,2
NaOH, kg/ts	E ₂	2,8	3,2	2,1	2,8
H ₂ O ₂ , kg/ts	E ₂	3,2	2,9	3,2	2,1
kg akt Cl/kappa	D ₀	1,0	0,9	1,4	1,6
kg akt Cl/kappa	valkaisu	2,9	2,7	2,9	3,0
Happikappa		12,4	12,3	12,9	12,1
D ₀ tuleva kappa		13,7	13,4	15,3	13,4
D ₀ jälkeä kapp		10,1	10,6	10,0	9,0
E ₁ -kapp		8,0	8,2	8,0	7,7
Kappareduktio (Do in/Do Out), %		26	21	35	33
Kappareduktio (Do in/E1 Out), %		42	39	48	43
D ₁ -jälk vaaleus		79,1	78,7	79,2	79,9
Valkaisukust. €/ts		20,8	20,2	22,0	18,7
Valkaisukust. (€/ts)/Tuleva kappa		1,6	1,6	1,6	1,5
Loppuvaaleus, D2-jälkeen %		87,8	88,2	87,8	88,2

Koeajoissa D₀-vaiheen kappakerroin oli noin 1,5 kun referenssiajoissa vastaava kappakerroin oli noin 1,0. Tulosten perusteella molemmilla ajotavoilla saavutettiin loppuvaaleustavoite. Valkaisun kemikaalikustannuksissa ei havaittu merkittäviä ajotavasta johtuvia eroja.

Veitsiluodossa ruskeamassan pesutulos on ajoittain huono. Tämä voi vaikuttaa D₀-vaiheen tehokkuuteen. Täytyy myös muistaa, että D₀-vaiheeseen ei ole

asennettu kemikaalisekoitinta, mikä voi osaltaan vaikuttaa vaiheen tehokkuuteen.

Liitteessä 1. löytyy taulukon 11. laajennettu versio.

13.2 Havukoeajot

Havuvalkaisujen referenssi- ja koeajojaksot on esitetty taulukossa 12. Data on kerätty Wedge-analysointityökalusta. Tarkasteluun on otettu havuajoista kolme referenssijaksoa ja kolme koeajojaksoa.

Tarkasteluun otetuista referenssi- ja koeajojaksoista on merkitty päivämäärä, ajankohta ja tarkasteltavan jakson pituus tunteina ylös. Taulukkoon on koottu tärkeimmät valkaisun kemikaalikulutuksiin vaikuttavat tekijät kuten valkaisun tuotantovauhti, massan pesuhäviö (johtokyky) sekä kapat ja vaaleudet eri vaiheissa.

Tarkasteluun on otettu mukaan klooridioksidin kulutukset D_0 -, D_1 - ja D_2 -vaiheissa sekä erikseen että yhteen laskettuina. Lisäksi on laskettu D_0 -vaiheen klooridioksidin kulutuksen osuus valkaisun kokonaisklooridioksidin kulutuksesta prosentteina. Tämän jälkeen on laskettu D_0 -vaiheen kappakerroin, joka saadaan jakamalla D_0 -vaiheeseen tulevan klooridioksidin määrä D_0 -vaiheeseen tulevalla kapalla. Samalla periaatteella on laskettu valkaisun kappakerroin jakamalla valkaisun kokonaisklooridioksidin kulutus D_0 -vaiheeseen tulevalla kapalla.

Tarkastelussa on otettu huomioon myös muiden valkaisuvaiheiden merkittävimmät kemikaalikulutukset ja kustannukset kuten alkalivaiheisiin kuluvien hapen, vetyperoksidin ja natriumhydroksidin määrät. Kussakin referenssi- ja koeajopisteessä on laskettu valkaisun kokonaiskemikaalikustannukset (€/ts) ja (€/ts)/tuleva kapp.

Koeajoissa ongelmia aiheutti ruskeamassan happivalkaisun pesupuristimen toiminta. Pesutulos oli ajoittain erittäin huono ja puristin jouduttiin useaan otteeseen myös ohittamaan kokonaan. Tuloksista on pyritty poistamaan kyseisten häiriöiden vaikutus tuloksiin.

Taulukko 12. Havun referenssi- ja koeajojen tulokset. Valkaisukustannuksia laskettaessa mukana ovat kaikki olennaisimmat valkaisun kemikaalikulutukset.

HAVU		Referenssi 1	Referenssi 2	Referenssi 3	Koeajo 1	Koeajo 2	Koeajo 3
		HAVU	HAVU	HAVU	HAVU	HAVU	HAVU
PVM		17.10.	18.10-19.10	24.11.	8.11-9.11	11.11.	16.11-17.11
KLO		06.00-12.00	18.00-07.00	05.00-15.00	20.00-09.00	10.00-16.00	18.00-16.00
Jakso, h		6	13	10	13	6	22
Valkaisun tuotantonopeus ADT/d		897	912	949	1008	1001	911
mS/m	RM-torniin	379	246	517	682	378	380
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₀	12,3	11,7	12,8	26,7	26,7	26,7
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₁	29,1	30,6	20,4	24,6	21,4	22,0
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₂	6,4	6,9	6,6	5,8	5,0	6,7
ClO ₂ kg akt Cl/ts	Yhteensä	47,8	49,1	39,8	57,1	53,1	55,4
ClO ₂ kg akt Cl/ts	% D ₀ :ssa	25,7	23,7	32,0	46,8	50,3	48,2
Happi, kg/ts	Välihappi	16,2	17,6	15,6	15,4	15,9	16,2
NaOH, kg/ts	Välihappi	16,6	18,2	18,4	15,7	16,3	16,8
NaOH, kg/ts	E ₂	6,5	6,3	4,0	7,1	4,6	4,5
H ₂ O ₂ , kg/ts	E ₂	5,5	5,5	3,4	4,9	3,5	1,2
kg akt Cl/kappa	D ₀	0,8	0,8	1,0	1,4	1,6	1,4
kg akt Cl/kappa	valkaisu	3,3	3,3	3,0	3,1	3,1	2,9
Happikappa		15,4	15,6	12,2	16,0	16,2	17,3
D ₀ tuleva kappa		14,7	15,1	13,1	18,6	17,1	19,4
D ₀ jälkeinen kappa		12,6	12,4	10,3	11,8	10,5	11,2
E ₁ -kappa		8,4	8,6	8,3	7,4	6,5	7,1
Kappareduktio (Do in/Do Out), %		14	18	21	37	39	42
Kappareduktio (Do in/E1 Out), %		43	43	37	60	62	63
D ₁ -jälkvaaleus		72,9	72,2	73,4	75,0	76,0	75,8
Valkaisukust. €/ts		23,9	24,8	20,4	25,9	23,6	23,3
Valkaisukust. (€/ts)/Tuleva kappa		1,6	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3
Loppuvaaleus, D ₂ -jälkeen %		88,0	87,5	88,3	87,4	87,3	87,2

Koeajoissa D₀-vaiheen kappakerroin oli noin 1,5 kun referenssijaksoissa vastaava kappakerroin oli noin 1,0.

Koeajoissa 1-3 kokonaisaktiivikloorikulutus oli korkeampi kuin referenssijaksoissa. Tämä johtuu koeajojaksojen 1-3 korkeammista happivaiheen ja D_0 -vaiheen tulokapoista. Mikäli valkaisukustannukset suhteutetaan tulevaan kappaan, referenssi- ja koeajojaksojen välisillä ajotavoilla ei ole selkeää merkitystä valkaisukustannuksiin.

Veitsiluodossa ruskeamassan pesutulos on ajoittain huono. Tämä voi vaikuttaa D_0 -vaiheen tehokkuuteen. Täytyy myös muistaa, ettei D_0 -vaiheeseen ole asennettu kemikaalisekoitinta, mikä voi osaltaan vaikuttaa vaiheen tehokkuuteen.

Liitteessä 2. löytyy taulukon 12. laajennettu versio.

13.3 Koeajot ilman klooridioksidiannosta

Edellä mainittujen koeajojen lisäksi tehtiin muutamia lyhyitä koeajoja ilman klooridioksidiannosta ja kelatointia D_0 -vaiheeseen. Tulokset on merkitty taulukkoon 13. Vaiheen pH on hapan n. 3,5-4,5. Data on kerätty Wedge- analysointityökäslusta. Sekä havulla että koivulla tarkasteluun on otettu hyvin lyhyet koeajojaksot.

Taulukko 13. Havu- ja koivujaksojen lyhyet koeajot ilman klooridioksidiannosta ja kelatointia D_0 -vaiheeseen.

			HAVU	KOIVU
PVM			16.12.	17.12.
KLO			13.00-19.00	01.00-08.00
Jakso, h			6	7
Valkaisun tuotantonopeus ADT/d			1021	1239
Pesuhäviö, mS/m	RM-torniin	1278QI-246:av	374	780
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₀	124Y-221200:me	0	0
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₁	1248FI-056.TS:av	40,1	38,1
ClO ₂ kg akt Cl/ts	D ₂	1248FI-091.TS:av	15,9	9,2
ClO ₂ kg akt Cl/ts	Yhteensä		56	47,3
ClO ₂ kg akt Cl/ts	% D ₀ :ssa		0	0
pH D ₀ :ssa		1248QI-040:me	4	3,7
Happi, kg/ts	Välihappi	1248FI-326:av	17	18,9
NaOH, kg/ts	Välihappi	1248FI-031:av	20,3	22,7
NaOH, kg/ts	E ₂	1248FI-073.TS:av	7,2	4,8
H ₂ O ₂ , kg/ts	E ₂	1248FI-242.TS:av	3,8	3
kg akt Cl/kappa	D ₀		0	0
kg akt Cl/kappa	valkaisu		3,5	3,9
Happikappa		OI250L3kakv	15,6	12,8
D ₀ tuleva kappa		124Y-2200KB01:av	15,9	12,1
D ₀ jälkeen kappa		1248QI-273.1:av	16,6	11,6
E ₁ -kappa		1248QI-273.3:av	11,6	10,1
D ₁ -jälk vaaleus		1248QI273FBR:av	65,4	75,8
Valkaisukust. €/ts			26,7	24,1
Valkaisukust. (€/ts)/Tuleva kappa			1,7	1,9
Loppuvaaleus, D2-jälkeen %			86,6	86,7

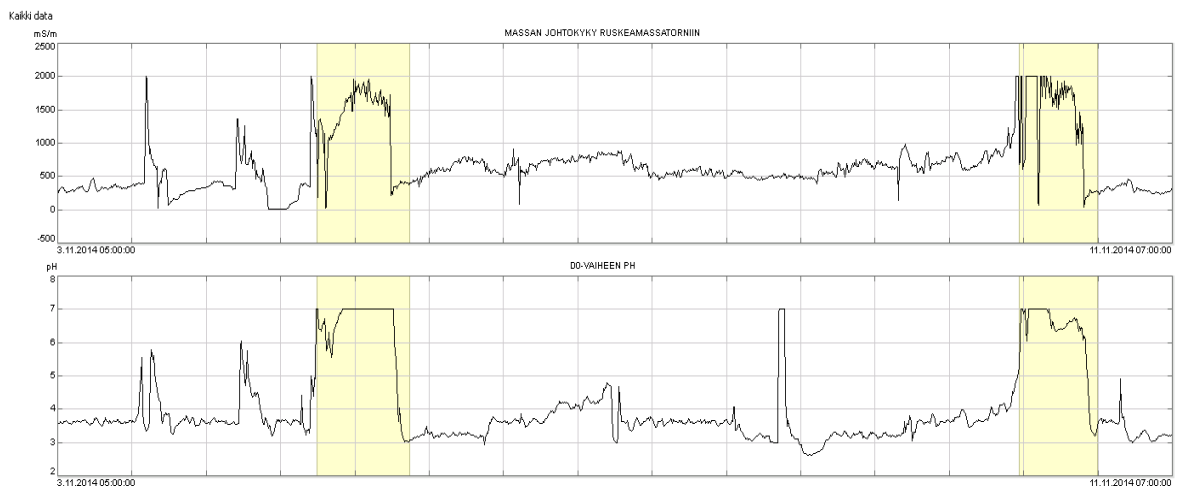
Taulukosta nähdään, että lyhyissä koeajoissa ilman klooridioksidia ja kelatointiainetta, jäivät loppuvaaleudet tavoitteesta ja valkaisuun kemikaalikustannukset kasvoivat. Huolimatta koeajojen lyhyestä kestosta voidaan todeta, ettei tällainen ajomalli ole kannattava.

13.4 Koeajoissa vaikuttaneet tekijät ja niiden huomiointi

Jaksojen aikana linjan pesutulos ja kapat saattoivat vaihdella voimakkaasti. Pesutulokseen vaikutti erityisesti happivalkaisun pesupuristimen huono toiminta.

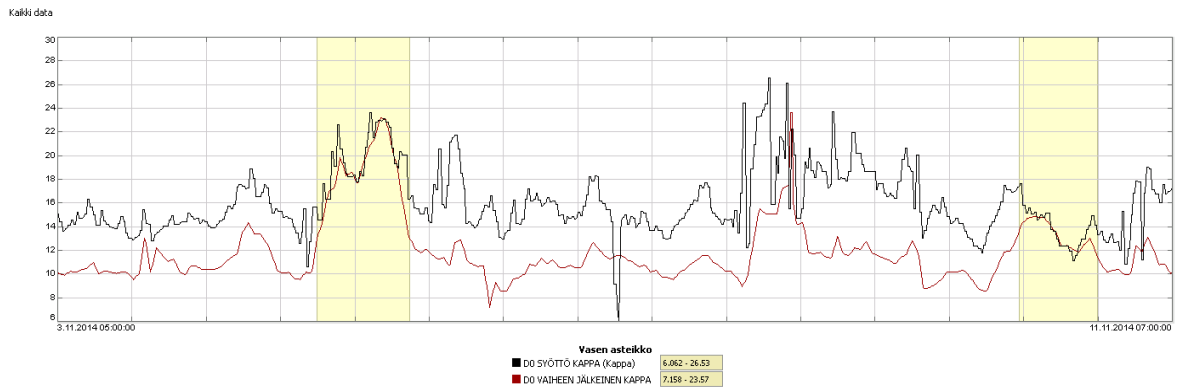
Tarkasteltiin ajanjaksoa jossa esiintyy häiriötilanteita ja katsottiin miten häiriöt vaikuttavat. Tilannetta tarkasteltiin ajalta 3.11.2014 klo:05.00-11.11.2014 klo:07.00. Data on kerätty Wedge-analyysityökalusta. Häiriötilanteet on merkitty kuvaan keltaisella.

Massan johtokyky oli ajoittain erittäinkin korkea. Tällöin myös D₀-vaiheen pH nousi (kuva 22).



Kuva 22. Massan johtokyvyn ja D₀-vaiheen pH:n vaihtelut. Vasemmalla puolella oleva keltaisella merkitty alue on havujakso ja oikealla puolella oleva koivujakso.

Massan johtokyky oli korkealla ja myös D₀-vaiheen syöttökappa (musta viiva) sekä D₀-vaiheen jälkeinen kappi ovat korkealla (punainen viiva). D₀-vaihe ei ole tehnyt töitä ollenkaan häiriötilanteessa (keltainen alue) sillä syöttökappa ja D₀-vaiheen jälkeinen kappi noudattavat samaa linjaa (kuva 23). Normaalissa tilanteessa D₀-vaiheen jälkeinen kappi on alempi kuin syöttökappa.



Kuva 23. D₀-vaiheen syöttökapan sekä jälkeisen kapan vaihtelu. Vasemmalla puolella oleva häiriöjakso havulla ja oikealla oleva koivulla. Havulla kappaa on selkeästi tavoitetta (16) korkeampi.

Häiriötilanne vaikuttaa myös valkaisun kokonaisklooridioksidimäärään. Klooridioksidia joudutaan käyttämään enemmän, jotta massa ylittää tavoitevaaleuteen. Kuvasta 24. nähdään, että kokonaisklooridioksidin määrä on huomattavasti kasvanut häiriötilanteissa. Normaalit klooridioksidin kulutus havulla on noin 50 kg/ts ja koivulla 45 kg/ts.



Kuva 24. Kokonaisklooridioksidimäärän vaihtelu.

14 SEKVENSsimuutoksen VAIKUTUS KEMIKAALIKULUTUKSIIN JA MASSAN LOPPUVAALEUTEEN

Työssä katsottiin lyhyesti kuinka kemikaalikulutus ja massan vaaleus ovat muuttuneet sekvenssimuutoksen toteutuksen jälkeen. Tarkkoja kustannuksia ei lähdetty laskemaan. Eri kemikaalikulutuksille ja loppuvaaleudelle on esitetty trendit liitteessä 3. Taulukoihin on keltaisella merkitty ajanjakso, jolloin sekvenssimuutos on tapahtunut.

15 POHDINTA

Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, mitkä tekijät vaikuttavat massan valkaisuun ja valkaisuolosuhteeseen sekä suunnitella ja toteuttaa koeajoja liittyen vuosiseisokissa tehtyyn sekvenssimuutokseen. Työssä tutkittiin, millainen valkaisuolosuhteiden ajomalli on kannattavin ja kustannustehokkain tapa massan valkaisuun.

Työ aloitettiin tutustumalla valkaisuun teoriaan ja aikaisemmin tehtyihin alaan liittyviin opinnäytetöihin. Alussa käytiin myös useita keskusteluita työnjohtajien sekä käyttöhenkilöstön kanssa siitä, millainen valkaisuolosuhteiden ajomalli olisi kannattavin. Käytännön osuus aloitettiin pienimuotoisilla kartoituksilla massojen pesuväylien, sakeuksien ja metallipitoisuuksien.

Koeajot toteutettiin niin, että D₀-vaihetta ajettiin kappakertoimilla 1.0 ja 1.5. Näin seurattiin, millaisia vaikutuksia eri ajomalleilla massan valkaisuun on, ja löytyykö ajomalli, joka on selkeästi muita tehokkaampi. Näitä kappakertoimia verrattaessa ei niiden välillä todettu olevan kovinkaan selkeää eroa valkaisuun suorituskykyyn.

Kun D₀-vaihetta ajettiin lyhyissä koeajoissa sekä ilman klooridioksidia että kelaatointiainetta, jäivät lopputulokset tavoitteesta sekä valkaisuun kemikaalikustannukset kasvoivat. Vaikkakin koeajot olivat lyhyitä voidaan todeta, ettei tällainen ajomalli ole kannattava. Jos valkaisuun tulee esimerkiksi tavoitetta korkeampaa kappaletta, on vaarana, että valkaisuun ei saavuteta lopputulostavoitetta.

Parannusehdotuksena D₀-vaiheeseen voisi suositella investoitavan kemikaalisekoittimen, jota tällä hetkellä vaiheessa ei ole lainkaan. Sekoittimen avulla kemikaali sekoittuu massaan kunnolla ja massasta saadaan tasalaatuista. Toisaalta D₀-vaiheen modifiointi keskisakeudessa toimivaksi saattaisi johtaa kemikaalisäästöihin.

Myös ruskean puolen pesuja olisi tehostettava, jotta massasta saataisiin puhtaampaa ja kemikaalikulutus pieneneisi. Tehtaalla on olemassa suunnitelma ruskeamassan pesun tehostamiseksi. Kappavaihteluihin tulisi myös kiinnittää enemmän huomiota.

Kaiken kaikkiaan työ oli minulle erittäin antoisa. Osaltaan työn tekemistä helpotti se, että olen työskennellyt Veitsiluodon sellutehtaalla neljä edeltävää kesää. Aihe oli jokseenkin tuttu, mutta olen saanut erittäin paljon hyödyllistä tietoa ja oppinut uusia asioita. Perehtyminen englannin kielisiin artikkeleihin ja kirjoihin toi mukanaan myös omat haasteensa.

LÄHTEET

- Carmichael, S. 2012. Chlorine dioxide bleaching. Course Material, Eka Chemicals.
- Gullichsen, J. & Fogelholm, C. 2000. Papermaking science and technology: Chemical Pulping. Jyväskylä: Fabet Oy.
- Haakanen, M. 2013. Teräsongelmien tutkiminen talvisahauksessa. Kemi- Tornion ammattikorkeakoulu. Insinöörityö.
- Heinonen, K. 1994. Klooridioksidin käytön minimointi alkuvalkaisussa. Oulun yliopisto. Prosessitekniikan osasto. Diplomityö.
- Henricson, K. 2004. Industrial Bleaching Technology. Educational Course Material. Lappeenranta: Lappeenranta University of Technology. Course material.
- Isotalus, V. 2012. Imurumpusuotimien toiminnan kehittäminen. Oulun seudun ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.
- Keinänen, P. 2000. Erään sellutehtaan ECF- valkaisun pesujen, vesikiertojen ja toiminnan kehittämismahdollisuuksien tarkastelu. Oulun yliopisto. Prosessi ja ympäristötekniikan osasto. Diplomityö.
- Kukkonen, K. 2014. Massan COD-pesuhäviö, Kamyryn menetelmä ohje SLA-10357.09. Stora Enso Magazine Paper. Veitsiluodon tehdas, laboratorio.
- Kukkonen, K. 2014. Massan sakeus ohje SLA-10357.19. Stora Enso Magazine Paper. Veitsiluodon tehdas, laboratorio.
- Knowpulp 12.0.
- Liimatainen, T. 2012. Valkaisussa käytettävien pesuvesien optimointi. Lahden ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.
- Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1980. Puusta paperiin, sellun valkaisu. Lappeenranta: Etelä- Saimaan Kustannus Oy.
- Pelkonen, P. 2012. Kappakertoimien uudelleen määrittäminen sellutehtaan D0- vaiheessa. Saimaan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.
- Stora Enso Oyj:n www-sivut. Hakupäivä 17.9.2014.
<<http://www.storaenso.com/>>
- Stora Enso EcoOnline.
- Stålhandske, V. 2009. Sulfaattisellun valkaisuun käytettävien kemikaalien tuotanto ja valmistuksen energiakulutus. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Kemian tekniikan osasto. Kandidaatintutkielma.
- Tibbling, P. 1988. Medium consistency chlorination: Studies a high intensity laboratory mixer. International pulp bleaching conference.
- Veitsiluodon tehtaas 2014. PowerPoint-esitys. Stora Enso Oyj.
- Väisänen, T. 2013. Staattisen kemikaalisekoittimen optimointi sellutehtaan koi- vuvalkaisulinjalle D2- vaiheeseen. Saimaan ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

LIITTEET

- Liite 1. Koivukoeajotaulukon laajennettu versio.
- Liite 2. Havukoeajotaulukon laajennettu versio.
- Liite 3. Kemikaalikulutuksen ja lopputuotteen muutos.

KOIVU

Referenssi 1 Referenssi 2 Koeajo 1 Koeajo 2

	KOIVU	KOIVU	KOIVU	KOIVU	KOIVU
PVM	28.10-29.10	19.10-20.10	12.11.	15.11.	
KLO	11.00-08.00	21.00-14.00	10.00-19.00	04.00-20.00	
Jakso, h	21	17	9	16	

Aika

Pesuhäviö valkaisuun

mS/m	RM-torniin	1278QI-246:av	327	298	371	121
------	------------	---------------	-----	-----	-----	-----

Kemikaalikulutukset

ClO ₂ , kg akt Cl/ts	D ₀	124Y-221200:me	13,1	11,5	21,4	21,4
ClO ₂ , kg akt Cl/ts	D ₁	1248FI-056.TS:av	17,0	17,5	14,0	13,5
ClO ₂ , kg akt Cl/ts	D ₂	1248FI-091.TS:av	9,6	7,9	9,6	4,9
ClO ₂ , kg akt Cl/ts	Yhteensä		39,8	36,9	45,0	39,8
ClO ₂ , kg akt Cl/ts	% D ₀ , ssa		33,0	31,1	47,6	53,7

Happi, kg/ts	Välihappi	1248FI-326:av	17,8	17,7	17,3	14,1
NaOH, kg/ts	Välihappi	1248FI-031:av	20,7	21,3	20,7	16,2

NaOH, kg/ts	E ₂	1248FI-073.TS:av	2,8	3,2	2,1	2,8
H ₂ O ₂ , kg/ts	E ₂	1248FI-242.TS:av	3,2	2,9	3,2	2,1

Kappakerroin

kg akt Cl/kappa	D ₀		1,0	0,9	1,4	1,6
kg akt Cl/kappa	valkaisu		2,9	2,7	2,9	3,0

Kappa ja vaaleus

Happikappa		OI250I3:akav	12,4	12,3	12,9	12,1
D ₀ tuleva kappa		124Y-2200K801:av	13,7	13,4	15,3	13,4
D ₀ jälkeinen kappa		1248QI-273.1:av	10,1	10,6	10,0	9,0
E ₁ -kappa		1248QI-273.3:av	8,0	8,2	8,0	7,7
Kappareduktio (Do in/Do Out), %			26	21	35	33
Kappareduktio (Do in/EI Out), %			42	39	48	43
D ₁ -jälk vaaleus		1248QI273FBR:av	79,1	78,7	79,2	79,9

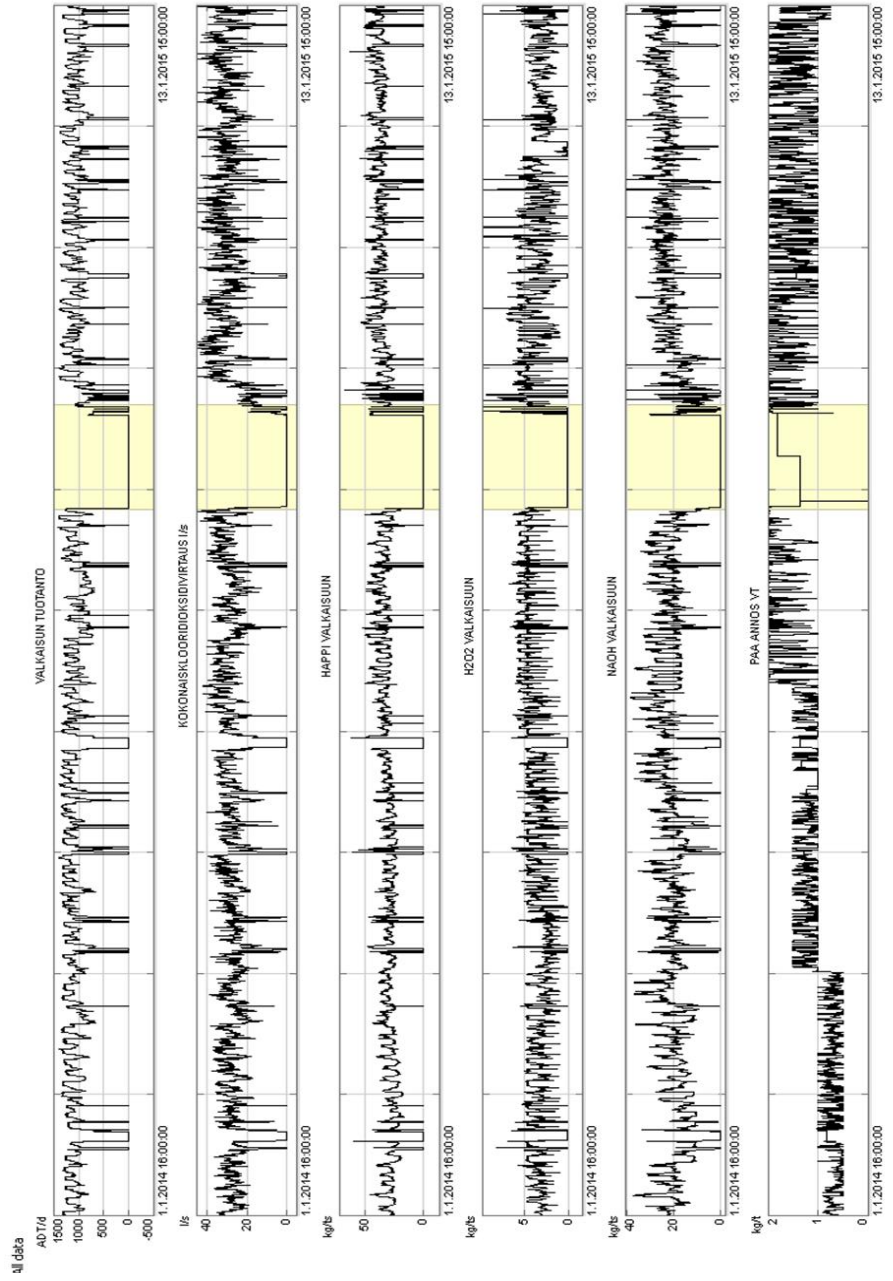
Valkaisukust. €/ts

Valkaisukust. (€/ts)/Tuleva kappa

Loppuvaaleus, D2-jälkeen %

20,8	20,2	22,0	18,7
1,6	1,6	1,6	1,5
87,8	88,2	87,8	88,2

Liite 1



Liite 3 2 (2)

