

Saostumat
kartonkikoneen märkápäässä
sekä kemikaalikierrossa

Pro gradu -tutkielma, 1.7.2016

Tekijä:

HELMU UOTINEN

Ohjaajat:

MARKKU KATAJA

MIKAEL SILLFORS



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
FYSIKAN LAITOS

Tiivistelmä

Uotinen, Helmi

Saostumat kartonkikoneen märkápäässä sekä kemikaalikierrrossa

Pro gradu -tutkielma

Fysiikan laitos, Jyväskylän yliopisto, 2016, 96 sivua

Työssä perehdyttiin aallotuskartonkia valmistavan Heinolan Flutingtehtaan saostumisongelmiin syihin sekä menetelmiin saostumisen estämiseksi. Haihduttamalla saostumat tukivat haihduttimien tuubilämmönvaihtimet ja rajoittavat haihduttamon toimintaa. Niukkaliukoisten, pääasiassa epäorgaanisten kalsiumsuolojen muodostamien saostumien pesun vuoksi haihduttamo joudutaan seisauttamaan usein, mikä rajoittaa koko tehtaan tuotantoa. Kartonkikoneen märkápäässä saostumat ovat sen sijaan orgaanisia, pääasiassa puun pihkasta johtuvia, yhdisteitä. Kartonkikoneella saostumista seuraa likakatkoja ja hukka-aikaa.

Kirjallisuuden ja aiempien tutkimusten perusteella haihduttamon saostumien syyksi selvisi puusta haihdutettavaan laihalipeään liukeneva suuri kalsiumin määrä sekä saostuman muodostumiselle jatkuvasti otolliset olosuhteet haihduttimissa. Koska kalsium on yhteinen tekijä kaikkien haihduttimien saostumisissa, tehokkain keino saostumien syntymisen välttämiseksi olisi poistaa laihalipeästä kalsium ennen haihdutusta. Kalsiumkarbonaatin saostumista keittoliuoksesta laboratoriossa tutkimalla saatiin selville, että saostuminen voitaisiin estää madaltamalla keittoliuoksen pH:ta tai lämpötilaa.

Lisäksi työssä selvitettiin monielektrodisesti hapetus-pelkistyspotentiaalia mittaavan anturin soveltuvuutta saostumien hallintaan. Signaalien vaihteluiden syy-seuraussuhteiden selvityksellä oli tarkoitus löytää vaihteluita ja saostumia aiheuttavat tekijät. Laihalipeälinjassa anturista ei kuitenkaan ollut merkittävää hyötyä, sillä saostuminen haihduttamalla on jatkuvaa, eikä aiheudu liuoksen kemiallisen tilan vaihteluista. Kartonkikoneen märkápäässä sen sijaan saatiin selville joitakin mahdollisesti saostumia aiheuttavia mekanismeja.

Avainsanat: märkápää, saostumat, NSSC, laihalipeä, haihduttamon likaantuminen

Abstract

Uotinen, Helmi

Deposits in the wet end of a board machine and scaling in the chemical recovery cycle
Master's thesis

Department of Physics, University of Jyväskylä, 2016, 96 pages.

Deposit and scaling problems at Heinola Fluting Mill were examined. Reasons and prevention methods for deposit formation and scaling were evaluated in light of literature and previous studies. In the evaporator plant, scaling blocks the tube heat exchangers which restricts evaporation. Because of the washing of the sparingly-soluble inorganic calcium salt scaling, the evaporator plant needs to be stopped frequently, which restricts production of the whole mill. In the wet end of the board machine deposits are organic instead and originate mainly from wood extractives. Deposits in the wet end cause web breaks and down time.

From literature and previous studies it was concluded that the evaporator scaling is largely caused by the large amount of calcium dissolving from wood to spent liquor, which is fed into the evaporator plant. Moreover, the conditions in the evaporator plant are favourable for scale formation. Since calcium is the common factor in the scale of every evaporator unit, the most efficient scale prevention method would be removal of calcium from spent liquor prior to evaporation. By studying calcium carbonate deposition from cooking liquor in laboratory, it was found out that deposition could be prevented by lowering the pH or temperature of the cooking liquor.

In addition, a multi-electrode oxidation-reduction potential measuring probe was studied for the use of deposit control. Fluctuations in the two probes' signals were studied in order to find the causes for deposit formation. In the case of spent liquor, however, the probe was found unnecessary, because scaling in the evaporation plant is continuous and not inflicted by fluctuations in the spent liquor chemistry. In the board machine wet end instead, some possible deposit formation mechanisms were found out using the probe.

Keywords: wet end, deposits, NSSC, spent liquor, evaporator scaling

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma tehtiin työsuhteessa Stora Enso Oyj Heinolan Flutingtehtaalla 9. marraskuuta 2015 – 31. toukokuuta 2016. Työn ohjaajina toimivat Jyväskylän yliopiston fysiikan professori Markku Kataja ja Stora Enso Oyj Heinolan Flutingtehtaan kehityspäällikkö Mikael Sillfors. Virallisten kansilehdellä mainittujen ohjaajien lisäksi ohjausryhmän jäsenenä suureksi avuksi olivat Timo Riuttanen, Ulla Ikonen ja Ville Karvonen. Tahdon kiittää teitä kaikkia asiantuntevasta ohjauksesta ja kannustuksesta.

Haluan esittää parhaat kiitokseni kaikille Heinolan flutingtehtaan työntekijöille, jotka olivat myötävaikuttamassa työni valmistumisessa. Erityisesti Kari Hämäläinen ja Mika Pylkkänen ovat kiitoksensa ansainneet avustettuaan minua lipeälaitoksen ja sellutehtaan prosessien ymmärtämisessä.

Kiitän myös Sakari Laitista antureihin liittyneestä avusta.

Viimeisenä, vaan ei vähäisimpänä, haluan esittää suuret kiitokset perheelleni, sanan laajemmassa merkityksessä, huolenpidosta viimeisen runsaan puolen vuoden aikana. Etenkin kihlakumppanilleni Joonakselle kiitos kaikesta tuesta.

Heinolassa 31. toukokuuta 2016

Helmi Uotinen

Sisältö

Tiivistelmä	2
Abstract	3
Esipuhe	4
1 Johdanto	8
1.1 Työn toimeksiantaja	8
1.2 Työn tausta	8
1.3 Työn tavoite	9
2 Kartonginvalmistus NSSC-menetelmällä	10
2.1 Aallotuskartonki eli fluting	10
2.2 Puun rakenne ja kemiallinen koostumus	11
2.2.1 Makromolekyylit	11
2.2.2 Kuidut	12
2.2.3 Uuteaineet	13
2.2.4 Epäorgaaniset yhdisteet	13
2.3 Massan valmistus	14
2.3.1 Keitto	14
2.3.2 Kuidutus	15
2.3.3 Pesu	15
2.4 Kartonkikoneen märkää	16
2.4.1 Massankäsittely	16
2.4.2 Rainanmuodostus	17
2.4.3 Kuitujen sitoutuminen	18
2.5 Kemikaalikierto	20
2.5.1 Sivola-Lurgi -prosessi	20

3	Kartonkikoneen märkäosa ja ajettavuus	22
3.1	Märkäosan tilaa määritteleviä suureita	23
3.1.1	Lämpötila	23
3.1.2	pH	24
3.1.3	Johtokyky	25
3.1.4	Varaustila ja zetapotentialiaali	26
3.1.5	Hapetus-pelkistyspotentialiaali	27
3.1.6	Ilmapitoisuus	28
3.1.7	Sakeus ja kiintoaine	28
3.1.8	Retentio ja vedenpoisto	29
3.2	Saostumat märkäpäässä	30
3.2.1	Mikrobiologiset saostumat	31
3.2.2	Orgaaniset saostumat	32
3.2.3	Epäorgaaniset saostumat	33
4	Haihduuttamon likaantuminen	35
4.1	Heinolan flutingtehtaan haihduuttamo	36
4.2	Haihduutettava laihalipeä	38
4.3	Saostumien koostumus ja sijainti	39
4.3.1	Haihduuttamon saostumat	39
4.3.2	Keittoliuoksen saostumat	41
4.4	Kalsiumin lähteet	42
4.5	Haihduuttamon likaantumisen periaatteet	43
4.5.1	Liukoisuustulo ja lämpötilariippuvuus	43
4.5.2	Happo-emästasyapaino	47
4.5.3	Muut kertymän muodostumiseen vaikuttavat tekijät	49
4.6	Saostumien hallinnan menetelmiä	52
4.6.1	Saostumanestokemikaalit	52
4.6.2	Saostumisen seuranta	55
4.6.3	Huolellinen kuorinta	55
4.6.4	Kalsiumin poisto hakkeesta	56
4.6.5	Ioninvaihto	56
4.6.6	Haihduutinsarjan järjestyksen vaihtaminen	57
4.6.7	Lipeän lämpökäsittely	58
4.6.8	Haihduuttimien ultraäänipesu	59

5	Menetelmät ja aineisto	60
5.1	Hapetus-pelkistyspotentiaalia mittaavat anturit	60
5.2	Anturien signaalien analysoinnin menetelmät	62
5.2.1	Mittaustiedon karsinta	62
5.2.2	Tarkasteltavien muutosajankohtien valinta	63
5.3	Keittoliuoksen saostaminen laboratoriossa	65
6	Tulokset ja havainnot	66
6.1	Perälaatikon redox-signaalit	66
6.1.1	CLC-lisämäärän vaikutus perälaatikon kemiaan	66
6.1.2	Läpivirtauksen säätö vaihteluiden syynä	68
6.1.3	Oranssin, kanavan kolme signaalin piikit	69
6.1.4	Massan pesujen yhteys perälaatikon kemiaan	70
6.1.5	Hylkymäärän vaikutus	71
6.1.6	Saostuminen ja muutokset signaaleissa	73
6.1.7	Johtokyvyn ja pH:n online-mittaukset	74
6.1.8	Indeksi ja sähköpostihälytykset	76
6.1.9	Signaalien tasaisuus ja koneen ajettavuus	77
6.2	Laihalipeän redox-signaalit	79
6.3	Signaalien yhteys saostumiseen	81
6.4	Keittoliuoksen saostuskokeiden tulokset	82
6.5	Tulosten luotettavuuden arviointi	84
7	Päätäntö	85
	Lähteet	89
	Liite A Muutosajankohtien indikaattori	97
	Liite B Korrelaatiomatriiseja	99
	Liite C Keittoliuoksen saostuskokeet	101

1 Johdanto

1.1 Työn toimeksiantaja

Stora Enso Oyj:n Heinolan Flutingtehdas valmistaa yhdellä kartonkikoneella aaltopahvin raaka-aineeksi aallotuskartonkia eli flutingia. Kartonkitehtaan yhteydessä oleva sellutehdas tuottaa kartonginvalmistukseen käytettävän massan puolikemiallisella neutraalisulfiittimenetelmällä (NSSC, Neutral Sulphite Semi-Chemical). Massan raaka-aineena käytetään haketettua koivupuuta sekä vaneritehtaiden haketushylkynä syntyvää koivuviilua. Keittoliuoksen valmistus sekä kemikaalien talteenotto tapahtuvat tehtaan lipeälaitoksella höyryjä tuottavan voimalaitoksen avustuksella. Lisäksi tehtaalla on oma jätevedenpuhdistamo.

1.2 Työn tausta

Saostumien muodostuminen on iso ongelmien aiheuttaja paperinvalmistusprosesseissa ja yksi tärkeimmistä tuotantoa rajoittavista tekijöistä. Pinnoille kertyessään saostumat heikentävät virtauksia ja lämmönvaihtoa esimerkiksi keittokemikaalien regenerointiin kuuluvassa haihdutusprosessissa. Pahimmassa tapauksessa haihduttamon saostumien pesun ajaksi voidaan joutua pysäyttämään koko tuotanto. Saostumat paperikoneen märkääpäässä voivat aiheuttaa ratakatkoja ja laatuvirheitä lopputuotteessa. [1]

Märkääpäässä saostumat voivat olla kemiallisia tai mikrobiologisia. Kemikaalikierrossa, erityisesti haihduttamalla, ongelmia aiheuttaa pääasiassa kalsiumin epäorgaanisten suolojen saostuminen. Haihduttimien lämmönvaihtopinnat likaantuvat, kun nesteeseen liuenneet ionit saostuvat pinnoille ioniyhdisteen liukoisuuden ylittyessä. [1] Liukoisuus veteen osoittaa, kuinka paljon ainetta voi olla liuenneena tiettyyn määrään vettä. Liukoisuus on riippuvainen liuoksen lämpötilasta ja pH:sta. Siten saostumisen voi aiheuttaa lämpötilan tai pH:n muutos tai muutos ionin konsentraatiossa liuoksessa. [2]

Ionin konsentraatio liuoksessa on verrannollinen sen hapetus-pelkistyspotentiaaliin, joka voidaan mitata metallisella tai muusta hyvin sähköä johtavasta kiinteästä materiaalista valmistetulla elektrodilla. On elektrodimateriaalista riippuvaista, mitkä ionit reagoivat

sen pinnalla ja siten antavat signaalin mittalaitteessa. Signaalin arvo on aina suhteessa käytetyn vastaelektrodin materiaaliin. [3]

Työssä käytetty Liqum Early Warning -anturi on tarkoitettu prosessivesien tarkkailuun. Se mittaa jatkuvatoimisesti vesiliuoksen hapetus-pelkistyspotentiaalia seitsemällä eri mittauselektrodilla. Siten prosessivesistä pystytään tarkastelemaan useiden eri ionien konsentraatioiden muutoksia kuitenkin erittelemättä, mikä ioni on signaalin muutoksen aiheuttaja. Tarkastelemalla muutoksia muun prosessitiedon rinnalla on mahdollista selvittää muutoksen aiheuttajat ja siten päästä eroon epäedullisista prosessiolosuhteista, jotka esimerkiksi aiheuttavat katkoja. [4]

1.3 Työn tavoite

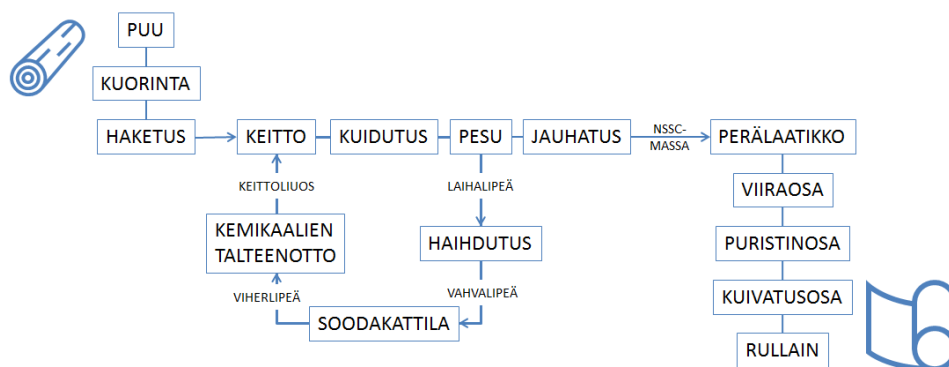
Työn tavoitteena oli tutkia kyseisten kaupallisesti saatavilla olevien anturien soveltuvuutta saostumien hallintaan ja märkääpään katkojen ennustamiseen. Tutustumalla kirjallisuuteen oli tavoitteena perehtyä mahdollisiin hahduttamosaostumien estomenetelmiin ja saostumistaipumukseen vaikuttaviin prosessiolosuhteisiin sekä kemikaalikierrossa että kartonkikoneen märkääpäässä.

2 Kartonginvalmistus NSSC-menetelmällä

Paperinvalmistusmassaa tehdään puusta joko kemiallisilla, mekaanisilla tai niitä yhdistävillä menetelmillä. Menetelmien kirjo on lähes yhtä laaja kuin lopputuotteidenkin. Yleisimmin käytössä on sulfaattikeitto eli ns. kraft-prosessi, joka on syrjäyttänyt viimeisen viiden vuosikymmenen aikana sulfiittikeiton lähes kokonaan. Sulfiittimenetelmää käytetään kuitenkin vielä flutingin eli aallotuskartongin valmistuksessa yhdessä mekaanisen kuidutuksen kanssa. Neutraalissa pH:ssa sulfiittikeittoa ja mekaanista kuidutusta yhdistävää menetelmää kutsutaan puolikemialliseksi neutraalisulfiittimenetelmäksi (NSSC, Neutral Sulphite Semi-Chemical). Menetelmän päävaiheet näkyvät kuvassa 1. [5]

2.1 Aallotuskartonki eli fluting

Ensikuidusta tehtyä NSSC-massaa ei juuri käytetä muihin tarkoituksiin kuin aallotuskartongin eli flutingin valmistukseen. Nimensä mukaisesti aallotuskartonki on tarkoitettu aallotettavaksi aaltopahvin keskikerroksen kartongiksi. Siten flutingille tärkeitä ominaisuuksia ovat aallotetun kartongin jäykkyys ja hyvä liimautuvuus pintakartonkiin eli laineriin. Ajettavuus aaltopahvikoneella on myös tärkeää; fluting ei saa murtua aallotusvaiheessa. Flutingia voidaan valmistaa myös kiertokuitumassasta, mutta tällöin jäykkyysominaisuudet eivät ole yhtä hyvät kuin ensikuitumassasta valmistettaessa. Myös elintarvikekelpoisuusvaatimukset rajoittavat kiertokuitumassan käyttöä. [6]



Kuva 1. Kaavio Heinolan flutingtehtaan tuotannon tärkeimmistä vaiheista.

2.2 Puun rakenne ja kemiallinen koostumus

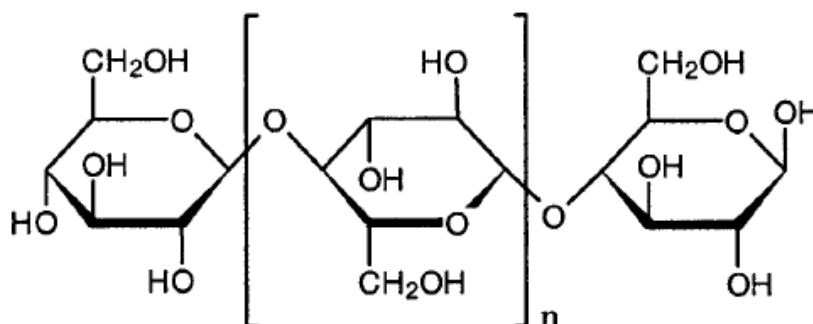
Koska Heinolan flutingtehtaan raaka-aineena käytetään ainoastaan lehtipuuta, erityisesti koivua, keskitytään tässä lehtipuun kemialliseen koostumukseen. Koivun seassa keittoon päätyy myös haapaa ja satunnaisesti leppää.

Puu koostuu pääasiassa kolmen tyyppisistä makromolekyyleistä: selluloosasta, hemisellulooseista ja ligniinistä. Koivun (*Betula pendula*) kuivan runkopuun koostumuksesta 40 % on selluloosaa, 30–35 % hemisellulooseja, 20–25 % ligniiniä ja loput alle 5 % pääasiassa uuteaineita. Havupuille selluloosan osuus on sama, mutta hemisellulooseja on vähemmän ja ligniiniä enemmän. [7]

2.2.1 Makromolekyylit

Selluloosa on lineaarinen polysakkaridi (kuva 2). Sama rengasmainen glukoosi toistuu yhdessä puuperäisessä selluloosamolekyylissä noin 10 000 kertaa, mikä samalla ilmaisee selluloosan polymeroitumisasteen. Hiilihydraattiketjussa β -D-glukopyranoosi-osaset ovat liittyneet toisiinsa (1→4)-glykosididisidoksin. Monosakkaridimuotoista glukoosisokeria syntyy fotosynteesin tuotteena ja biokemiallisten prosessien seurauksena se muuttuu puun muiksi yhdisteiksi. [8]

Hemiselluloosat ovat selluloosan tapaan polysakkarideja, mutta niissä ketjun monomeerit voivat olla muitakin sokereita. Lisäksi hemiselluloosissa lineaarisella pääketjulla on usein sivuhaaroja. Koivun hemiselluloosista runsain on ksylaani. Lehtipuiden ksylaani on glukuronoksylaania, jossa lineaariseen ksylopyranoosiketjuun on liittynyt glukuronihappoyksiköitä. Tietyt pääketjun hydroksyyliiryhmistä C₂-OH ja C₃-OH ovat asetyloituneita. Ketjussa on myös havaittu pieniä määriä L-ramnoosia ja galakturonihappoa. Toinen



Kuva 2. Selluloosan rakenne esitettynä Haworthin projektiona. [7, s. 34]

mainittavissa määrin lehtipuissa esiintyvä hemiselluloosa on glukomannaani. Se on rakenteeltaan lineaarinen ja asetyloitumaton.

Ligniinillä on epäsäännöllinen rakenne, jossa erilaiset fenyylipropaniyksiköt ovat liittyneet toisiinsa eetteri- tai hiili-hiili-sidoksin. Ligniini kiinnittää toisiinsa puusolut, jotka sisältävät pääasiassa hiilihydraatteja (selluloosa ja hemiselluloosat).

2.2.2 Kuidut

Puun rakenteen kannalta tärkeimmät kemialliset yhdisteet ovat makromolekyylit. Selluloosa, hemiselluloosat ja ligniini muodostavat puun solujen rakenteen.

Puunjalostuksen kannalta tärkein ja lehtipuun koostumuksessa vallitseva (noin 55 % tilavuudesta) solutyyppeistä on lujuukseltaan antava pystysuuntainen kuitusolu (*trakeidi* tai *libri-form*). Kuitujen lisäksi lehtipuussa on vettä ja ravinteita johtavia pystysuuntaisia putkilosoluja sekä ravinteiden varastointiin erikoistuneita pystysuuntaisia ja säteittäisiä typpysoluja (*parenkyymisolut*). [7]

Puukuitujen soluseinämässä lineaariset selluloosamolekyylit ovat sitoutuneet toisiinsa muodostaen elektronimikroskoopilla näkyviä mikrofibrillejä. Uloimmassa primaariseinämässä fibrillit ovat hajallaan tai kuidun suuntaisia, kun sisemmissä sekundaariseinämässä fibrillien suuntaus vaihtelee akseliin nähden siten, että ne muodostavat ristikkomaisen rakenteen. Mikro fibrilleissä selluloosamolekyylit muodostavat hyvin järjestäytyneitä kiteisiä alueita, jotka eivät reagoi herkästi esimerkiksi keittokemikaalien kanssa. Järjestäytymättömät alueet ovat amorfisia. Kiteisten kristalliittien ja amorfisten alueiden välillä ei ole selkeää rajaa. [8]

Paperituotteille erityisen tärkeitä ovat hyvät lujuusominaisuudet, jotka ovat peräisin raaka-aineena käytetyn kuidun ominaisuuksista. Selluloosa aiheuttaa kuidun aksiaalisen lujuuden, kun taas poikkisuuntaiseen lujuuteen tai jäykkyyteen vaikuttavat pääasiassa hemiselluloosat [9]. Aallotuskartonille jäykkyys on yksi tärkeimmistä ominaisuuksista [10], minkä vuoksi sen raaka-aineena käytetään pääasiassa hemiselluloosapitoista koivua.

Lehtipuukuidut (pituus 0,4–1,6 mm) ovat havupuukuituihin (1,4–6,0 mm) verrattuna lyhyempiä, [7], ja siksi myös heikompia. Selluloosaketjun pituuden kasvaessa kasvaa myös sen rakenneosasten lujuus ja siten koko puukuidun lujuus [11, s. 430]. Pidemmällä kuidulla on myös enemmän sitoutumispinta-alaa, jolloin niistä valmistettu paperi on vahvemmin sitoutunut ja siten lujempaa [12, s. 57]. Aallotuskartonille koivukuidun lyhyt pituus (n. 1,3 mm [12, s. 57]) sen sijaan on etu ajatellen aallotuslaitteen ajettavuutta. Pitkistä kuiduista valmistettu kartonki ei taivu aallotusteloilla yhtä hyvin.

2.2.3 Uuteaineet

Uuteaineiksi voidaan määritellä sellaiset puun yhdisteet, jotka liukenevat neutraaleihin orgaanisiin liuottimiin tai veteen. Uuteaineita syntyy puun kasvaessa. Fotosynteesissä muodostuva glukoosi on puun hiilihydraattien lisäksi myös uuteaineiden lähtöaine. Uuteaineilla on useimmiten pieni molekyyli­massa eivätkä ne ole puun rakenteen kannalta olennaisia, vaikka puun kasvun ja selviytymisen kannalta ne ovat välttämättömiä. Veteen liukenemattomista (lipofilisistä) uuteaineista käytetään usein nimitystä pihka. [8]

Kartonkikoneella pihka aiheuttaa tahmaisia saostumia. Koivupuuta keitetessä paljon uuteaineita jää liukenematta keittoliuokseen pienten kuituhuokosten vuoksi. Koivun uuteaineista iso osa on ns. neutraaliainetta, joka liukenee huonosti neutraaleissa oloissa. Saippuoitumatonta neutraaliainetta ovat vahat, alkoholit, hiilivedyt ja fenoliset aineet. Suurin osa koivun uuteaineista on kuitenkin rasvoja. Kokonaisuudessaan kuivasta koivupuusta uuteaineita on 1,0–3,5 %. [7][8, s. 54]

2.2.4 Epäorgaaniset yhdisteet

Elävä puu ottaa juuristonsa avulla maaperästä vettä ja erilaisia epäorgaanisia suoloja. Puun epäorgaanisen aineksen määrää mitataan tuhkapitoisuutena, joka vaihtelee välillä 0,3–1,5 % kuiva-aineesta. Puu sisältää monia epäorgaanisia alkuaineita, mm. magnesiumia, fosforia, natriumia, rautaa ja bariumia. Runsaimmat epäorgaaniset alkuaineet puussa ovat kuitenkin kalium ja kalsium. Puun sisältämät epäorgaaniset yhdisteet ovat peräisin maaperästä ja kulkeutuneet siten maasta otetun veden mukana puun eläviin tai kasvaviin osiin kuten lehtiin ja kuoreen, joissa epäorgaanisten aineiden osuus on paljon suurempi kuin runkopuussa. Kuoressa epäorgaanisen aineksen osuus kuiva-aineesta on jopa 5 %. [7]

Puun kasvuolosuhteilla eli kasvupaikan ilmastolla ja maan hedelmällisyydellä on suuri merkitys sen sisältämien epäorgaanisten aineiden pitoisuudelle, joten vaihtelu saman puulajinkin yksilöiden välillä on suurta. Tiettyjen tutkimusten havaintojen mukaan nuorissa puissa epäorgaanisen aineksen osuus olisi suurempi kuin vanhemmissa puissa. Lehtipuissa epäorgaanisten yhdisteiden osuus kuiva-aineesta on suurempi kuin havupuissa. [7]

2.3 Massan valmistus

Yleisesti massanvalmistuksen tavoitteena on erottaa kuidut puusta, jotta niistä saadaan valmistettua tasaista paperia tai kartonkia. Keittokemikaaleilla pyritään liuottamaan erityisesti kuitujen välilamellin sisältämä ligniini. [10] NSSC-massanvalmistuksen tärkeimmät vaiheet ovat keitto, kuidutus ja pesu. Massaa ei valkaista, koska vaaleus ja painatusominaisuudet eivät ole olennaisia aallotuskartongin tapauksessa. Jauhatusvaihe luetaan massanvalmistuksen sijaan kuuluvaksi kartonkikoneen märkäpään toimintoihin massan lajittelun tapaan.

2.3.1 Keitto

Sulfiittikeiton reagenssit ovat sulfiitti- ja bisulfiittisuoloja. NSSC-menetelmässä käytetään natrium- ja ammoniumpohjaisia kemikaaleja. Myös magnesium- ja kalsiumbisulfiitteja on käytetty sulfiittikeitossa, mutta niitä käytettäessä esiintyy saostumisongelmia ja keiton pH-arvo on selkeästi neutraalikeittoa happamampi. Sen vuoksi ne eivät lukeudu neutraalisulfiittimenetelmien kemikaaleihin. [5]

Natriumpohjaisessa NSSC-massanvalmistuksessa keittoliuoksen vaikuttava kemikaali on natriumsulfiitti, Na_2SO_3 . Keittoliuokseen on myös lisättävä puun happojen neutraloimiseksi natriumkarbonaattia, Na_2CO_3 , tai natriumhydroksidia, NaOH . Keittoliuos imeytetään hakkeeseen korkeassa lämpötilassa 165–190 ° C ja paineessa 8–10 bar. [13] Korkealla keittolämpötilalla pyritään kompensoimaan hapanta korkeamman pH:n aiheuttamaa delignifioitumisen hidastumista [14, s. 441]. Lehtipuun putkilosolut toimivat hakkeessakin alkuperäisessä tehtävässään nesteen kuljettajina. Myös keittoa edeltävän esihöyrytyksen tarkoitus on parantaa keittoliuoksen leviämistä hakkeen rakenteisiin. Esihöyrytyksellä hakkeesta poistuu ilma ja hake saadaan kyllästettyä vesihöyryllä. Vesi hakkeen sisällä on laimeampaa kuin hakkeen ulkopuolella oleva keittoliuos, jolloin keittoliuos alkaa pitoisuuseron ansiosta diffuositua hakkeen sisälle. [15, s. 73]

Puolikemiallisessa menetelmässä lyhyen keiton tarkoituksena ei ole täydellinen välilamellin ligniinin poisto vaan heikentää kuitujen välisiä sidoksia siten, että ne saadaan mekaanisessa kuidutuksessa erotettua toisistaan kuituja vahingoittamatta. [10, s. 248] Delignifioinnin mekanismit sulfiittikeitossa ovat sulfonointi ja hydrolyysi. Kummassakin lopputulos on ligniinin muuttuminen aiempaa hydrofilisempään muotoon ja siten ligniinin suurempi liukoisuus keittoliuokseen. Reaktiot ovat kuitenkin hitaita, joten merkittävästi ligniiniä jää liukenematta lyhyen keiton aikana. [5, s. 81–83] Sulfonoinnin seurauksena

keittoon muodostuu pysyviä makro-anioneja, lignosulfonihappo, $L-SO_3^-$. [13, s. 33]

Neutraalissa pH:ssa hiilihydraattien hajoaminen monosakkarideiksi jää vähäisemmäksi kuin happamassa sulfittikeitossa. Selluloosamolekyylien hyvin järjestäytyneet sidokset muodostavat melko inerttejä, kiteisiä alueita. Hemiselluloosien sitoutuminen sen sijaan saa aikaan huonommin järjestäytyneitä amorfisia alueita, jotka hajoavat helpommin keitossa. Selluloosa säilyy NSSC-menetelmässä käytännössä muuttumattomana ja hemiselluloositakin suurin osa päätyy massaan oligo- ja polysakkarideina. [5] Siten kuidut säilyttävät aallotuskartongille tärkeän hemiselluloosien antaman jäykkyyden.

2.3.2 Kuidutus

NSSC-menetelmässä massa on keiton jälkeen vielä hakemaisessa muodossa. Ligniinin toisiinsa sitomat kuidut irrotetaan kuidutusvaiheessa mekaanisesti yleensä kiekkojauhimilla. Keitolla pehmitettyä haketta kuidutetaan kahden uurteisen pyörivän metallilevyn välissä. Hake syötetään levyjen keskikohtaan, josta kuidut ja muu puuaines kulkeutuvat pyörimisestä aiheutuvan keskipakovoiman ansiosta levyjen uurteita myöten ulkokehälle. Mekaaninen kuidutus vie paljon energiaa, minkä vuoksi on tärkeää, että hake on ensin pehmitetty keitolla. [13, s. 138–139]

2.3.3 Pesu

Kuidutusvaiheen jälkeen massasta pestään pois käytetty keittoliuos ja siihen liuennut puuaines. Nykyisen suuntauksen mukaisesti tuoretta vettä ei oteta prosessiin sisään kuin muutamasta kohdasta ja pyrkimys on yhä suljetumpiin kiertoihin. Massan pesuvesi voidaan ottaa esimerkiksi kartonkikoneen viiralta imetystä vedestä. Veden lisäksi pesussa tarvitaan mekanismi, jolla vesi ja keittoliuos saadaan poistettua massasta. Pesu tehdään yleensä pesupuristimilla tai -suotimilla. Pesusuotimissa massan yllä pidettävä ylipaine tai alta tuleva imu saa nesteen valumaan suodattimen läpi. [15] Pesusta suotautuvaa pesuviedellä laimentunutta käytettyä keittoliuosta kutsutaan NSSC-menetelmässä laihalipeäksi. Laihalipeän talteenotolla kemikaalikiertoon (ks. luku 2.5) vähennetään jätevesikuormaa ja sen sisältämät kemikaalit saadaan eristettyä uudelleen käyttöön.

2.4 Kartonkikoneen märkää

Monet kartonkilajit koostuvat useasta eri kerroksesta, minkä vuoksi kartonkikoneella voi olla monta perälaatikkoa ja viiraosaa. Yksikerroksisen aallotuskartongin valmistuksessa käytettävä kartonkikone muistuttaa siis enemmän paperikonetta. [16] Siinä on vain yksi rainanmuodostusosa eli perälaatikko ja viiraosa. Kartonkikoneen alkuosaa kutsutaan kartonkikoneen märkääksi. Massan jauhatuksen ja sekoituksen sekä rainanmuodostusosan lisäksi märkäähän kuuluu puristinosa. Sen jälkeen alkaa kuivatusosa ja koneen kuivää. Rullaimen jälkeen valmis kartonki leikataan asiakasrulliksi pituusleikkurilla. [17]

2.4.1 Massankäsittely

Massan jauhatuksen tarkoituksena on parantaa kuitujen alttiutta sidosten muodostamiseen. Jauhatusta tehdään nykyään usein monessa vaiheessa, jotta massan koostumuksesta saadaan halutunlainen ja yhdenmukainen. Edellisten vaiheiden jälkeen massassa saattaa olla vielä tikkuja tai kuitukimppuja eli flokkeja, jotka jauhatuksessa pyritään hajottamaan. Tavallisesti kuituja jauhetaan veden kanssa metallisilla kuidutinterillä. Kuitukimput jäävät puristuksiin liikkuvan ja stationaarisen terän väliin. Jauhatuksessa kuidut leikkaantuvat ja lyhenevät. Sekä kuitujen sisemmät että ulommat soluseinämät vaurioituvat. Kuidun ulkopinnasta tulee karhea kun pinnan mikrofibrillit osittain irtoavat kuidusta. Siten jauhatuksen seurauksena kuitujen sitoutumispinta-ala kasvaa. Kuitukimpuista myös irtoaa massasuspensioon hienoainesta, jonka määrä NSSC-massassa on melko suuri. [18]

Massan jauhuneisuuden astetta mitataan ns. freeness-luvulla (*CSF, Canadian Standard Freeness*). Mitä kauemmin massaa jauhetaan, sitä pienempi on massan CSF-lukuarvo. Pidempi jauhatus irrottaa enemmän hienoainesta ja siten huonontaa vedenpoistoa viiralla. Toisaalta on havaittu, että flutingille tärkeät lujuusominaisuudet kuten aallon litistyslujuus (*CMT, Concora Medium Test*) ja poikkisuuntainen puristuslujuus (*CCT, Corrugated Crush Test*) hyötyvät enemmästä jauhatuksesta. Jauhatusaste vaikuttaa myös lopputuotteen huokoisuuteen. [13, s. 148]

Jauhatuksen jälkeen massa lajitellaan. Rejektiin päätyvät esimerkiksi jauhautumatta jääneet tikut. Sen jälkeen ensikuitumassan akseptiin voidaan sekoittaa hylkykartongista pulperoitua massaa. Seokseen lisätään lyhyessä kierrossa vettä, jotta saavutetaan oikea sakeusprosentti kartonkikoneen perälaatikkoa varten.

2.4.2 Rainanmuodostus

Perälaatikosta massasuspensio suihkutetaan viiralle koko leveydeltä tasaisena suihkuna. Perälaatikon ja sen syöttöputkiston säädöillä massasuihkusta tehdään tasakoosteinen sakeuden ja hienoainejakauman suhteen. Massasuihkun nopeudella, suuntauksella ja turbulentsisuudella säädetään neliömassajakaumaa ja kuituorientaatiota. [16, s. 131][17]

Viiraosalla massasuspensiosta on tarkoituksena poistaa tarpeeksi vettä, jotta muodostunut raina on tarpeeksi kuiva jatkaakseen puristinosalle. Rainan koossapysyvyys on kuitujen välisten sidosten lisäksi pääasiassa pintajännitysvoimien ansiota [12, s. 81]. Perälaatikkomassan sakeus on noin 1,5 % ja puristinosalle siirtyessä rainan kuiva-ainepitoisuus on noin 20 %. Siten yli 90 % perälaatikkomassan vedestä poistuu viiraosalla. Vettä poistetaan ns. hybridiformerilla sekä rainan alta että päältä ala- ja ylviirroilla. Pelkällä tasoviiralla kartongista tulee toispuoleista, kun veden mukana hienoainetta poistuu vain alapinnalta. Kuitujen ja hienoaineen jäämistä rainaan kutsutaan retentioksi. Mekaanisesti retentoituvat partikkelit, jotka ovat viiran reikäkokoa suurempia sekä partikkelit, jotka jäävät rainaan sen tiiveyden vuoksi. Kemiallinen retentio perustuu aineiden sitoutumiseen toisiinsa flokeiksi, jota parannetaan retentiokemikaaleilla. [16],[19]

2.4.3 Kuitujen sitoutuminen

Viiraosan vedenpoiston seurauksena kuidut ja hienoaines muodostavat rainan, joka pysyy koossa kuitujen välisten sidosten ansiosta. Retulainen ym. [12, s. 70] määrittelevät kuitujen välisen sidoksen alueena, jossa kaksi kuitua ovat niin lähellä toisiaan, että niiden välillä voi olla vetysitoutumista, van der Waals -vuorovaikutusta tai molekyylien kietoutumista.

Sidosten muodostuminen alkaa heti rainan kuiva-aineen kasvaessa. Veden poistumisen aikana kapillaarivoimat vetävät kuidut yhteen. Tätä kutsutaan Campbellin vaikutukseksi. [20] Jauhatuksessa kuidun pintaa karhennetaan tarkoituksena kuitujen parempi sitoutuminen molekyylien kietoutumisen kautta. Kuidusta ulkonevat osat voivat kuitenkin luoda mekaanisen esteen sidosten muodostumiselle. Vierekkäiset kuidut eivät pääse tarpeeksi lähelle toisiaan. [21] Campbellin mukaan kapillaarivoimat ovat kuitenkin tarpeeksi voimakkaat ylittääkseen mekaanisen estymisen ja saattaakseen kuidut molekulaarisen sitoutumisen etäisyydelle [20].

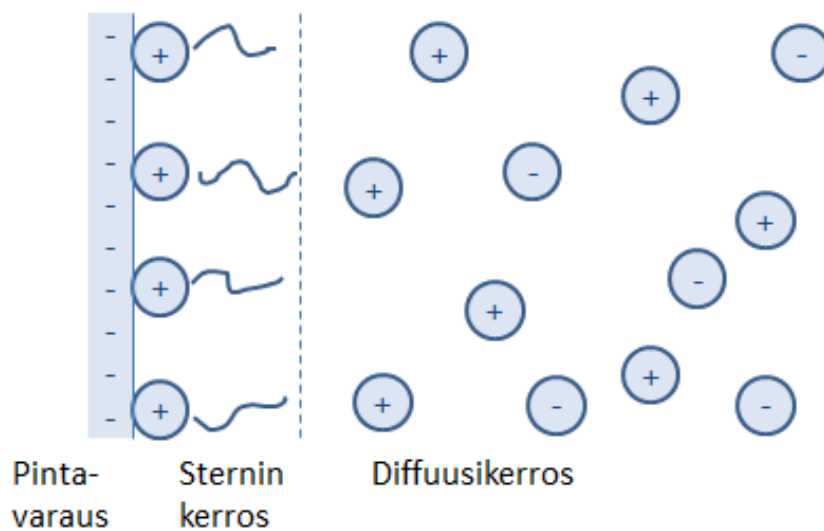
Vähitellen Campbellin vaikutus muuttuu vetysitoutumiseksi. Paperin tai kartongin kuivuessa vesi poistuu kuitujen välistä, jolloin kapillaarivoimien vaikutus lakkaa ja varsinaisen Retulaisen määritelmän mukainen kuitujen välinen sidos muodostuu. Perinteisen käsityksen mukaan vetysidos on merkittävin kuitujen välisen sitoutumisen tyyppi [12], mutta uudemman tutkimuksen mukaan merkittävimmät kuituja toisiinsa sitovat tekijät olisivat van der Waals -voimat ja Coulombin vuorovaikutus [22].

Selluloosaketjun glukoosiyksikössä on kolme hydroksyyliyhdyntää -OH (ks. kuva 2), joten jokainen glukoosiyksikkö voi muodostaa kolme vetysidosta. Hydroksyyliyhdyntien lisäksi karboksyyliyhdyntät ja sulfiittikeitossa syntyvät sulfonihapporyhmät muodostavat vetysidoksia. Siten esimerkiksi lehtipuun hemiselluloosista ksyylaani osallistuu kuitujen sisäisiin ja välisiin sidoksiin glukuronihappoyksiköidensä kautta. Vedellä on voimakas taipumus vetysidosten muodostamiseen ja siten kuitujen sitoutuminen on helpompaa märissä olosuhteissa. Lisäksi karboksyyliyhdyntien liukeneminen veteen aiheuttaa kuitujen turpoamista ja vahvistaa kuitujen välisiä sidoksia. [12, s. 71–72]

Vesiliuoksessa kuidulla on negatiivinen pintavaraus (kuva 3). Pintavaraus syntyy kun kuidun karboksyyli- ja sulfonihapporyhmät dissosioituvat. Vastaioneiksi irronneet vetyionit muodostavat sähköisen vuorovaikutuksen ja van der Waals -voimien ansiosta kuitua ympäröivän positiivisesti varautuneen Sternin kerroksen. Sternin kerros liikkuu partikkelin mukana. Sen ulkopuolella on diffuusikerros etäisyydellä, jolla ioneilla on vielä sähköinen vuorovaikutus pinnan kanssa, mutta ne voivat vapaasti liikkua liuoksessa. Kuidun pinnasta, Sternin kerroksesta ja diffuusikerroksesta käytetään yhteisnimitystä sähköinen

kaksoiskerros. Kokonaisuudessaan sähköisen kaksoiskerroksen varaus on neutraali. [23, s. 236–239]

Häiriöaineet ja niiden muodostamat saostumat voivat heikentää kuitujen sitoutumista paikallisesti ja aiheuttaa siten rainan hajoamisen ja ratakatkon.



Kuva 3. Sähköisen kaksoiskerroksen rakenne. [23, s. 238]

2.5 Kemikaalikierto

NSSC-prosesseille on kehitetty useita kemikaalien talteenottomenetelmiä, mutta kemikaalikierron tarkoitus on aina sama kuin yleisemmässä sulfaattimenetelmässä. Ottamalla pesusta saatava jäteliuos talteen vähennetään sen aiheuttamaa jätevesikuormaa. Kemikaalikierrossa jäteliuksesta saadaan valmistettua keittokemikaaleja uudelleen käytettäväksi massan keitossa. Lisäksi jäteliukseen puusta liennut orgaaninen aines saadaan poltettua energiantuotannoksi. [15, s. 145]

Myös kemikaalikierron vaiheet ovat monissa NSSC-prosessin kemikaalikierron pääpiirteissään samat kuin sulfaattiprosessissa. Pestystä massasta talteen otettu jäteliuos ensin väkevöidään haihduttamalla siitä pois vettä. Soodakattilassa liuksesta poltetaan keitossa liennut orgaaninen aines energiantuotantoon. Palamatta jäänyt epäorgaaninen kemikaalisula käsitellään siten, että siitä saadaan taas keittokemikaaleja. Tätä vaihetta kutsutaan keittokemikaalien regeneroinniksi. Osa keittokemikaaleista häviää kierrosta keitossa ja pesussa, minkä vuoksi keittoliuoksen tekoon käytetään myös korvauskemikaaleja. Massan pesussa kemikaalit päätyvät jälleen jäteliemeen, josta kierto jatkuu taas haihdutukseen. [15, s. 145–146]

NSSC-menetelmässä kemikaaliliuksesta kussakin vaiheessa käytetyt nimet poikkeavat sulfaattimenetelmän nimityksistä. Koska menetelmät käyttävät eri keittokemikaaleja, kemikaalikierron vaiheet eivät ole samanlaiset, vaikka niistä käytettäisiinkin samoja nimiä. Keittokemikaalien regenerointiin NSSC-menetelmässä on olemassa useita prosesseja [13], jotka ovat erilaisia kuin sulfaattimenetelmässä käytetyt (ks. [24]).

2.5.1 Sivola-Lurgi -prosessi

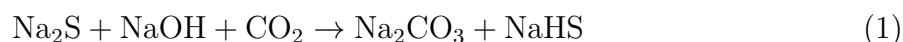
Esimerkkinä NSSC-menetelmän kemikaalikierron esitellään kemikaalien talteenoton vaiheet Heinolan flutingtehtaalla käytössä olevassa Sivola-Lurgi -prosessissa. [25]

Keittoliuos koostuu natriumpohjaisessa neutraalisulfiittikeitossa natriumsulfiitista (Na_2SO_3) ja natriumkarbonaatista (Na_2CO_3), jotka on sekoitettu laihalipeään. Keiton aikana puusta liukenee keittoliuokseen ligniiniä, sokereita ja epäorgaanisia yhdisteitä. Keitossa sulfitti hapettuu sulfaatiksi. Pesussa tämä käytetty keittoliuos erotetaan massasta ja pesuvedellä laimennettua jäteliöntä kutsutaan laihalipeäksi. Jatkuvatoimisessa keitossa laihalipeän kuiva-ainepitoisuus on 7–12 %. Orgaanisen aineksen polttamista varten kuiva-ainepitoisuutta nostetaan haihduttamalla vettä pois. Haihdutusprosessi tapahtuu useammassa vaiheessa haihdutinsarjassa (ks. luku 4.1). Veden lisäksi lauhde sisältää

etikkahappoa, jonka kiehumispiste on lähellä veden kiehumispistettä. Etikkahappo tulee laihalipeään keitossa, kun lehtipuiden hemiselluloosien asetyloituneet osat muodostavat keitossa natriumin kanssa natriumasetaattia [13, s. 147].

Haihdutuksessa lipeän kuiva-aine nousee noin 55 %:iin, jolloin sitä kutsutaan vahvalipeäksi. Ennen polttoa soodakattilassa vahvalipeän kuiva-ainepitoisuutta nostetaan vielä ns. superväkevöittimellä, jonka jälkeen kuiva-ainepitoisuus on n. 75 %. Soodakattilan olosuhteissa puuperäinen orgaaninen aine vahvalipeästä palaa lämmöksi ja savukaasuiksi (CO_2), ja pohjalle valuu $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ -kemikaalisula [26, s. 21]. Laimennettua kemikaalisulaa kutsutaan viherliperiksi. [27]

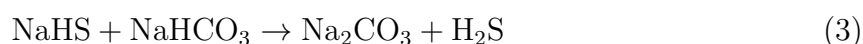
Esikarbonointivaiheessa viherliperin natriumsulfidi (Na_2S) karbonoidaan natriumkarbonaatiksi (Na_2CO_3) soodakattilan savukaasujen hiilidioksidin (CO_2) avulla (reaktioyhtälö 1).



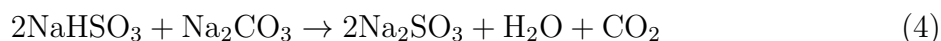
Varsinaisessa karbonoinnissa (reaktioyhtälö 2) natriumkarbonaatti karbonoidaan sulfitointiprosessista saatavalla hiilidioksidilla natriumbikarbonaatiksi (NaHCO_3).



Strippauskolonnissa edellisissä vaiheissa syntyneet natriumbisulfidi ja natriumbikarbonaatti hajotetaan yhtälön 3 mukaisesti natriumkarbonaatiksi ja rikkivedyksi. Natriumkarbonaatti on siten valmista keittoliuoksen raaka-aineeksi. Kaasuna reaktiosta vapautuva rikkivety johdetaan poltettavaksi rikkiuunille.



Sulfitoinnissa strippauksesta saatu tai täydennyskemikaalina ostettu natriumkarbonaatti reagoi absorptiosta saatavan natriumbisulfiitin kanssa yhtälön 4 mukaisesti. Reaktiotuotteena saadaan keittoliuoksen valmistukseen natriumsulfiittia sekä karbonoinnissa käytettävää hiilidioksidikaasua.



Absorptiovaiheessa (reaktioyhtälö 5) tarvittava rikkidioksidi (SO_2) saadaan rikkiuunilta, jossa poltetaan strippauksesta saatu rikkivety sekä täydennyskemikaalina ostettava sula rikki. Reaktiotuotteena syntyvä natriumbisulfiitti käytetään sulfitointivaiheessa.



3 Kartonkikoneen märkäosa ja ajettavuus

Ajettavuus kuvaa paperirainan kulun sujuvuutta ja katkotiheyttä. Sitä voidaan mitata esimerkiksi ratakatkojen määränä päivää, tuotettua tonnia tai pinta-alaa kohden. Kokonaisuudessaan tuotantolinjan tehokkuutta mitataan aikahyötysuhteella (AHS), materiaalihyötysuhteella (MHS) ja niiden tulolla eli kokonaishyötysuhteella (KHS). Aikahyötysuhde on tuotantoon käytetyn ajan suhde käytettävissä olleeseen aikaan. Katkot ja seisokit ovat aikaa, jolloin ei synny tuotantoa. Materiaalihyötysuhde puolestaan lasketaan myyntiin päätyvän tuotannon suhteena kokonaistuotantoon. Siten MHS määräytyy pääosin hylkyyn päätyvän tuotannon perusteella. [28] [16, s. 262]

Ratakatkolla tarkoitetaan paperikoneella kulkevan rainan rikkoutumista. Katko alkaa, kun rainan alue, jossa lujuus on heikko, kohtaa liian suuren rasituksen. Katkojen useat erilaiset syyt voidaan siten jakaa kahteen yläkategoriaan: rainan lujuutta heikentäviin ja suuren rasituksen aiheuttaviin syihin. [29] Jälkimmäiset liittyvät useimmiten koneen mekaniikkaan; katkon aiheuttaja voi olla esimerkiksi liian suuri tai vaihteleva rainaan kohdistuva jännitys [30]. Niiden sijaan tässä työssä tarkoituksena on kuitenkin perehtyä rainan heikosta lujuudesta aiheutuviin katkoihin, joiden perimmäiset syyt ovat märkäpään kemiallisessa tilassa.

Ratakatkoja ja niiden syitä halutaan tutkia, koska katkojen aikana ei tuoteta myytävää tuotetta. Hukka-ajan vähentämisen motiivina on useimmiten tehtaan voiton kasvattaminen, mutta sillä on myös muita hyötyjä. Katkosyiden tutkiminen lisää yleistä prosessituntemusta ja prosessin vakautta. Vakaan prosessin ajoa ja kunnossapitoa on helpompi suunnitella, ja tuotteen laatuheilahtelut vähenevät prosessin vakauden ansiosta. [31]

Kuivapään katkojen syyt ovat melko hyvin tunnettuja, kun taas märkäpään katkot ovat kuivapään katkoihin verrattuna vaikeampia ennustaa ja hallita. [32] Siten tuotannon kasvua rajoittaa eniten märkäpään ajettavuus ja vakaus. Märkäpään tilassa pienetkin vaihtelut vaikuttavat suoraan tuotteen laatuun ja aiheuttavat katkoja. [30]

Märkäpään hallintaan ja katkojen ennustamiseen on tehty paljon tutkimusta tietokoneavusteisista menetelmistä. Niin sanottuja katkoherkkyysindikaattoreita ovat esitelleet esim. Piero Bonissone ym. [32] ja Timo Ahola Oulun yliopiston väitöskirjassaan [30]. Niissä paperikoneen märkäpäästä saatavaa jatkuvaa mittaustietoa tutkimalla on pystyt-

ty luomaan katkoherkän tilanteen malli, jota verrataan nykyiseen tilaan. Ennuste katkoherkkyydestä antaa aikaa tehdä muutoksia prosessissa ennen katkojen tapahtumista. Tunnetuin märkápään katkojen syy-seuraussuhteiden selvittelyn väline lienee Keskuslaboratorion kehittämä, nykyään Savcorin omistama, Wedge (Wet-End Diagnostics Genius) [33].

3.1 Märkäosan tilaa määritteleviä suureita

Paperikoneen märkäosa on hyvin monimutkainen systeemi, jonka hallinnalla pyritään optimoimaan tuotteen laatua ja ajettavuutta. Pienetkin vaihtelut märkápään tilassa voivat heilauttaa kolloidisen systeemin tasapainoa ja johtaa tuotantoa haittaaviin saostumiin. Vaihtelujen aiheuttajia ovat raaka-aineet sekä prosessi itsessään [34]. Raaka-aineperäinen pH:n vaihtelun aiheuttaja voi olla esimerkiksi koneelle otettava raakavesi. Toisaalta, jos pH:ta säädetään kemikaaleilla, vaihtelun syy voi olla viallinen säätöpiiri. Hyvin tunnettuja vaihteluillaan mahdollisesti ongelmia aiheuttavia suureita ovat pH:n lisäksi esimerkiksi lämpötila ja elektrolyyttikonsentraatio [33]. Niiden lisäksi märkápään tilaa voidaan määritellä lukuisilla muilla suureilla. Esitellään seuraavassa tarkastelussa tavallisimpia märkäosalta suoritettavia mittauksia.

3.1.1 Lämpötila

Paperikoneen märkápäässä lämpötilaa mitataan perälaatikkomassan lisäksi suihkuvesistä. Lämpötila pyritään pitämään melko korkeana, mutta myös lämpötilan vaihteluita pitäisi pyrkiä välttämään. Aineiden liukoisuudet veteen riippuvat lämpötilasta. Useimmiten esimerkiksi epäorgaanisten suolojen liukoisuus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Mikäli lämpötila laskee tarpeeksi ja liuksesta tulee kylläinen kyseisen suolan suhteen, suolaa alkaa saostua kiinteään olomuotoon. Vaikka lämpötila palaisikin pian takaisin oikealle tasolle, saostuma on saattanut jo aiheuttaa ongelmia. [16, s. 147]

Korkealla lämpötilalla saadaan aikaiseksi parempi vedenpoisto ja pyritään välttämään mikrobiologisten saostumien kertymistä pinnoille. Esimerkiksi sienten optimaalinen kasvulämpötila on 20–30 °C. Myös prosessiin syötettävillä kemikaaleilla on tietty lämpötila, jossa ne toimivat, koska kemialliset reaktiot ja reaktionopeus riippuvat lämpötilasta. [35]

3.1.2 pH

pH-arvolla tarkoitetaan negatiivista kymmenkantaista logaritmia vetyionin H^+ eli protonin konsentraatiosta $[H^+]$ yksikössä mol/l;

$$pH = -\log[H^+] = \log\left(\frac{1}{[H^+]}\right). \quad (6)$$

Käytännössä pH:ta potentiometrisesti mitattaessa määritetään konsentraation sijaan vetyionin aktiivisuutta a . On kuitenkin osoitettu, että näiden kahden pH:n määritelmän ero on hyvin pieni [36, s. 568]

$$pH_a = pH_c + 0,04 \quad , \quad (7)$$

missä alaindeksi a viittaa aktiivisuuteen ja c konsentraatioon. Brønsted-Lowryn happo-emästeorian mukaisesti happo on aine, joka voi luovuttaa protonin. Vetyionikonsentraation ollessa korkea liuoksessa, siihen on liennut paljon happoa ja liuosta kutstutaan happamaksi. Tällöin pH on matala, koska se on logaritmisella asteikolla kääntäen verrannollinen. Vastaavasti emäs on aine, joka voi vastaanottaa protonin. Vesi on luonnostaan sekä heikko happo että heikko emäs. Vesi dissosioituu oksonium-ioneiksi ja hydroksidi-ioneiksi HO^- . Puhtaassa vedessä kummankin ionin konsentraatio on sama $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/l $25^\circ C$:n lämpötilassa, ja siten neutraali pH on 7.

pH:n mittaus tehdään usein potentiometrisesti käyttäen työelektrodina vetyionille selektiivistä HCl-liuoksella täytettyä lasielektrodia. Veteen upotettuna puoliläpäisevän lasikalvon uloin kerros vaihtaa alkalimetalli-ioneja vesiliuoksen vetyioneihin. Siten sisäliuoksen ja ulkoliuoksen välille syntyy jännite-ero perustuen vetyionien aktiivisuuteen. Jännite mitataan referenssielektrodilla. Yhtä pH-yksikköä vastaa noin 59,2 mV:n muutos jännitteessä. Luku riippuu käytetystä elektrodista ja lämpötilasta. [3, s. 62]

pH on ehkä lämpötilaakin tärkeämpi mittaus paperikoneen märkäosalla, koska se vaikuttaa niin moneen paperinvalmistuskemian ilmiöön. Lämpötilan yhteydessä käsitelty aineiden vesiliukoisuus on riippuvainen myös pH:sta. Siten samaan tapaan pH:n vaihtelut vuoroin liuottavat ja vuoroin saostavat häiriöainetta puusta. [16, s. 148] Retentioaineiden teho kuten kolloidisten aineiden pintavaraus ja siten saostumistaipumus riippuvat pH:sta. Korkeammassa pH:ssa kuidut turpoavat. pH:n nostaminen dissosioi selluloosamolekyylien karboksyylihapot ja aiheuttaa repulsiivoimia kuidun sisällä, minkä ansiosta kuidut turpoavat [37]. Grignonin ja Scallanin tutkimuksen [38] perusteella sellun pH:n nostaminen turvottaa kuituja (ts. kasvattaa WRV-arvoa, ks. kappale 3.1.8) pH-arvoon 5 asti. Tämän jälkeen pH:n kasvattamisella ei ole vaikutusta ennen kuin pH-arvo on noin 10. Kun

massan pH on tarpeeksi emäksinen, kuitujen ulkopuolella olevan veden ionivahvuus on suurempi ja osmoosin vuoksi vettä alkaa siirtyä kuitujen ulkopuolelle [37].

3.1.3 Johtokyky

Johtokyky tai sähkönjohtavuus ilmoitetaan usein yksikkönä mS/m eli millisiemensia metriä kohden. Siten mitattu suure on varsinaisesti konduktiivisuus. Se on materiaalin ominaisuus samaan tapaan kuin resistiivisyys. Konduktanssi G onkin resistanssin R käänteissuure, jolloin

$$[G] = \frac{1}{[R]} = \frac{1}{\Omega} = S. \quad (8)$$

Kiinteälle johtimelle resistiivisyyden tai konduktiivisuuden on helppoa ymmärtää riippuvan johtimen pituudesta l ja poikkipinta-alasta A . Johdin johtaa sähköä sitä paremmin, mitä suurempi on sen poikkipinta-ala ja mitä lyhyempi se on. Johteessa liikkuvat elektronit selviytyvät lyhyestä matkasta nopeammin ja niiden virtaama on suurempi isolla poikkileikkauksella. Sama konduktiivisuuden γ määritelmä

$$\gamma = \frac{G \cdot l}{A} \quad (9)$$

pätee myös nesteelle. Johtokyvyn mittauksessa A on elektrodien pinta-ala ja l niiden välinen etäisyys. Elektrodien välille syötetään tunnettu sähkövirta ja mitataan niiden välille syntynyt potentiaaliero. Siten Ohmin lailla saadaan selville konduktanssi ja lopulta konduktiivisuus. Käytännössä virta kuitenkin kulkee nesteessä myös elektrodien välisen alueen ulkopuolella. Tämän vuoksi etäisyyden ja pinta-alan sijaan johtokykyantureille ilmoitetaan kennovakio. [39]

Nesteessä varauksenkuljettajia ovat sähköisesti varautuneet atomit tai molekyylit eli ionit. Siten johtokykymittauksella saadaan karkea arvio nesteen ionikonsentraatiosta. Johtokykyä voidaan pitää myös prosessiveden puhtauden mittarina. Epäorgaaninen aines on liuenneena ionimuodossa, joten se lisää johtokykyä. [16, s. 148] Pelkkä puhdas vesikin johtaa sähköä johtuen jatkuvasta veden autoprotolyysistä. Vesimolekyylit hajoavat protoneiksi ja hydroksidi-ioneiksi, jotka taas yhdistyvät toisten kanssa vesimolekyyleiksi. Puhtaan veden johtokyky lämpötilassa 25 ° C on 5,483 μS/m. [40]

Mittaustulokseen vaikuttavia tekijöitä ovat ionikonsentraation lisäksi ionien laatu sekä liuoksen viskositeetti ja lämpötila. Useimmissa laitteissa lämpötilan vaikutus on kompensoitu siten, että mittalaitteen antoarvo vastaa lukemaa lämpötilassa 25 ° C. [40] Johtokykymittaus antaa ionien konsentraatiosta luotettavimman arvion, kun liuoksessa on vain

yksiarvoisia ioneja. Moniarvoisten ionien vuoksi mittaus on vain karkea arvio ja tarkempia tuloksia haluttaessa on käytettävä moniarvoisille kationeille spesifistä mittausta. Myös tietyille ionille selektiivisiä mittauksia käytetään. Sellainen on esimerkiksi pH-mittaus. [16, s. 148]

3.1.4 Varaustila ja zetapotentialiaali

Johtokyky ja pH mittaavat sähköistä varausta ionitasolla. Märkäpään massa on kuitenkin suspensio, jossa veteen on liuenneena ja dispergoituneena runsaasti ioneja suurempaa kiinteää ainetta. Vesisuspensiossa lähes kaikilla kiinteillä aineilla on negatiivinen varaus. Liunneen ja kolloidisen aineksen varaustila määritetään mittaamalla sen anionin/kationin varaustarve. Kiintoainepartikkeleiden varausta edustaa sen sijaan suure nimeltä zetapotentialiaali. [35, s. 208–209]

Massanäytteen varaustila eli sen sisältämän liunneen ja kolloidisen aineen kokonaisvaraus selvitetään yleensä titrauksella. Useimmiten massan varaus on anioninen, jolloin titranttina käytetään kationista polyelektrolyyttiä. Kuidutonta ja hienoainetonta massanäytettä titrataan ekvivalenssipisteeseen eli kunnes kationinen titrantti on neutraloinut kaiken näytteessä olleen anionisen varauksen. Näytteen varaustila saadaan siten laskettua kuluneen titrantin määrästä, kun titrantin vahvuus tunnetaan. [41]

Zetapotentialiaalin mittauksessa kuitujen päällä olevaa sähköistä kaksoiskerrosta (ks. kappale 2.4.3) häiritään, jotta mittaus on ylipäättään mahdollinen. Varsinaista pintapotentialiaalia ei silti saada mitattua, vaan zetapotentialiaaliksi kutsutaan häirityn diffuusikerroksen potentialiaalia ympäröivän nesteen suhteen. Siten siihen vaikuttaa kuidun pintavarauksen ja Sternin kerrokseen adsorboituneiden kationien määrä. [35, s. 209] [42] [43]

Varaustilaa käytetään paperinvalmistuksessa liunneen ja kolloidisen häiriöaineksen määrän mittana. [16] Muutokset zetapotentialialissa voivat ilmaista esimerkiksi joidenkin massan komponenttien saostumistaipumuksen kasvua. Zetapotentialiaalin laskun seurauksena partikkelien väliset repulsiivoimat ovat pienemmät ja ne voivat kasautua yhteen. [43, s. 27]

3.1.5 Hapetus-pelkistyspotentiaali

Hapetus-pelkistyspotentiaali eli redox-potentiaali kuvastaa liuoksen taipumusta hapetus-pelkistysreaktioihin. Aine hapettuu kun se luovuttaa elektronin ja pelkistyy kun se ottaa vastaan elektronin. Siten redox-potentiaali kertoo johtokyvyn tapaan jotain liuoksen ionikonsentraatiosta. Redox-potentiaali mitataan mitta- ja referenssielektrodin välisenä jännite-erona ja kuvastaa siten kyseisten elektrodimateriaalien taipumusta hapetus-pelkistysreaktioihin liuoksessa. Nollapotentiaalin tasoksi on sovittu standardivetyelektrodin normaalipotentiaali. Potentiaalin arvo on hapettavien tai pelkistävien aineiden konsentraatioiden lisäksi aina riippuvainen myös käytetystä mitta-elektrodista sekä referenssielektrodin potentiaalista. [3] [39]

Mittaelektrodi on useimmiten metallia, joka liuokseen upotettuna joko pelkistyy tai hapettuu eli ottaa vastaan tai luovuttaa elektroneja riippuen liuoksen redox-potentiaalista. Vastaavasti referenssielektrodilla tapahtuu päinvastainen reaktio, joka ulkoisen virtapiirin kautta huolehtii liuoksen elektronien lukumäärän tasaamisesta. Aineiden elektroniverhosta riippuu, minkä aineiden välillä tapahtuu hapetus-pelkistysreaktioita. Elektrodit ovat siten spesifisiä tietyille aineille, ja kyseistä spesifisyyttä voidaan parantaa pinnoitteilla. [3]

Tarkassa redox-mittauksessa täytyy mitta- eli työelektrodin ja referenssielektrodin lisäksi olla myös vastaelektrodi, jonka kautta virta tai jännite syötetään mittaussysteemiin. Tätä kutsutaan kolmielektrodikytkennäksi. Kun referenssielektrodin kautta ei kulje lainkaan virtaa, sen potentiaali pysyy vakiona ja siten sen ja työelektrodin välinen jännite on vertailukelpoinen. [3, s. 63] Redox-potentiaali on melko yksinkertainen suure mitata, mutta mittaustuloksen käyttökelpoisuutta heikentää sen muuttuminen lämpötilan ja pH:n muutosten vaikutuksesta. Prosessivesien monimutkaisuuden vuoksi on vaikeaa sanoa, minkä aineen hapettuminen tai pelkistyminen aiheuttaa mitatun jännitteen. Monet elektrodimateriaalit myös likaantuvat ja ovat alttiita korroosiolle prosessivesissä.

Paperiteollisuudessa redox-potentiaalin mittausta käytetään hyödyksi esimerkiksi valkaistun massan hapettavien kemikaalien jäännösten seurannassa sekä hapettavien biosidien annostelun säädössä. [44]

3.1.6 Ilmapitoisuus

Paperinvalmistusprosesseissa esiintyvä kaasu on useimmiten ilma, vesihöyry tai hiilidioksidi, minkä vuoksi on vakiintunut tapa käyttää termiä ilmapitoisuus, vaikka puhuttaisiinkin ylipäättään massan seassa esiintyvistä kaasuista. Ilmalla on kolme esiintymismuotoa märkäässä: vapaa ilma, sitoutunut ilma ja liuennot ilma. Vapaat ilmakuplat voivat nousta massasuspension pintaan ja aiheuttaa vaahtoamista. Sitoutunut ilma on kiinnittynyt suspension kuitujen pintaan tai jäänyt kuitukimppujen sisälle. Liuenneessa muodossa kaasut eivät aiheuta ongelmia prosessissa.

Useimmiten massasta mitataan liukenematonta kuplamaista ilmaa (engl. *entrained air*) eli sekä vapaa että sitoutunut ilma. Ilman mittausta voidaan tehdä ekspansio- tai kompressiomenetelmällä, tiheyden mittauksella tai ultraäänen avulla. Tehtailla käytetyin online-mittaus perustuu ultraäänen vaimenemiseen näytteessä. [45]

Tavallisin ilman aiheuttama ongelma prosesseissa on pintavaahdon muodostuminen massan liuenneiden ja kolloidisten aineiden kanssa. Vaahto aiheuttaa täpliä lopputuotteen. Vaahton muodostuminen tarvitsee ilman lisäksi aina pinta-aktiivisia aineita. Erityisesti mekaanisten massojen tapauksessa hyvä ilmanpoisto on tärkeää, sillä suuri liuenneen ja kolloidisen aineen määrä stabiloi ilmakuplia ja aiheuttaa saostumia. Hyvä ilmapoisto myös edistää vedenpoistoa koneella. Ilma kuitujen välissä heikentää sidosten muodostumista. Sen seurauksena rainan lujuus on heikompi ja lopputuotteen lujuusominaisuudet kärsivät. Suuri ilmapitoisuus voi näkyä myös lopputuotteen suurena huokoisuutena. Ilman aiheuttamien ongelmien lista on pitkä ja niistä voi lukea useista lähteistä. [35, s. 54][45]

Heinolan flutingtehtaalla tehdyn opinnäytetyötutkimuksen [46] mukaan kyseisessä prosessissa ilman pääasiallinen haittavaikutus on katkoihin johtava likaantuminen. Vaahtonestoainekokeilun seurauksena havaittiin ilmapitoisuuden laskun parantavan viiraosan vedenpoistoa ja formaatiota.

3.1.7 Sakeus ja kiintoaine

Massan sakeudesta puhuttaessa tarkoitetaan samaa suuretta kuin nestemäisen näytteen yhteydessä käytetyllä nimityksellä kiintoaine eli kiinteän aineksen osuutta näytteestä [39, s. 123],

$$sakeus = \frac{m(\text{kiintoaine})}{m(\text{kiintoaine}) + m(\text{neste})} . \quad (10)$$

Paperinvalmistusmassassa kiintoaine on kuitu-, hienoaine- ja täyteainemateriaalia. Sakeus on märkäosan hallinnassa tärkein fysikaalinen suure, sillä siitä riippuvat useimmat rai-

nan ominaisuudet. Perälaatikosta viiralle tulevan massasuspension sakeus on riippuvainen koneella ajettavasta tuotteesta. Useimmiten se on alle 2 %. [16]

Jos halutaan korostaa, että kyseessä on kaiken kiintoaineen osuus massassa, käytetään termiä kokonaissakeus. Tästä voidaan erottaa tuhkasakeus eli epäorgaanisen, palamattoman aineen osuus massassa. Lopputuotteen tuhkapitoisuuteen verrattaessa massan tuhkasakeus täytyy muuttua tuhkaosuudeksi massan kuiva-ainetta kohden. [16]

Sakeuden online-mittauksen perinteiset menetelmät perustuvat putkessa liikkuvan massan mekaaniseen leikkausvoimaan tai pintakitkaan. Esimerkiksi suoraan putkivirtaukseen asennetulla siipianturilla muotoilu vähentää virtausnopeuden vaikutusta leikkausvoiman ja pintakitkan aiheuttamaan momenttiin. Momentti mitataan sähköisesti tai pneumaattisesti ja kalibroinnin seurauksena tulokseksi saadaan massan sakeus. Uudemmat massan sakeuden online-mittausmenetelmät perustuvat ultraäänen, mikroaaltojen tai näkyvän valon vaimenemiseen massasuspensiossa. [39, s. 123–125]

3.1.8 Retentio ja vedenpoisto

Retentiolla tarkoitetaan massan sisältämien komponenttien jäämistä rainaan tai mihin tahansa prosessiosaan. Retentio voidaan määrittellä jonkin tietyn komponentin suhteen tai kokonaisretentiona. Viiraretentio R on viiraosan tehokkuuden mittari, ja likimääräinen arvio sille saadaan perälaatikon C_H ja viiraveden sakeuksien C_W kautta

$$R = \frac{C_H - C_W}{C_H} \cdot 100\% \quad . \quad (11)$$

Jos haluttaisiin tätä tarkempi arvo, pitäisi suhdeluvun laskussa ottaa huomioon virtaamat. Sakeuksia käytettäessä jätetään huomiotta rainaan jäävä vesi. [33] Ei ole tärkeää saavuttaa mahdollisimman suurta retention arvoa, vaan juuri kyseessä olevalle prosessille ja koneelle sopiva retentio, jolla kuituhienoaine jää rainaan, mutta ei heikennä liikaa vedenpoistoa. [16, s. 149]

Retention lisäksi paperi- tai kartonkikoneella oleellista on hyvä vedenpoisto. Liian märkä raina ei kestä ja tulee katko. Kumpaakin voidaan edistää kemikaaleilla. Kartonkikoneella kriittisempi näistä on vedenpoisto, sillä suuri määrä puusta irronnutta hienoainetta vaikeuttaa veden suotautumista. Hienopaperikoneella sen sijaan on suurempi tarve täyteaineiden retention edistämiseksi kemikaaleilla. [35, s. 44]

Vesi poistuu viiralla samanaikaisesti kolmella eri mekanismilla: suotautumisella, sakeutumisella sekä niiden yhdistelmällä. Suotautumisessa kuidut ja hienoainepartikkelit saavat liikkua suspensiossa toisistaan riippumatta ja laskeutuvat viiralle. Sakeutumisen

tapauksessa muodostuvassa rainassa ei ole havaittavissa sakeuseroja vaan kuidut muodostavat yhdenmukaisen verkon, joka tiivistyy vedenpoiston edetessä. [33]

Vedenpoistoa ja erityisesti massan suotautuvuutta kuvaamaan käytetään aiemmin jauhatuksen yhteydessä mainittua freeness-arvoa. Lukuarvolla tarkoitetaan standardin mukaisella laitteella suodatettavasta massanäytteestä kerättyä suodoksen tilavuutta millilitroina. Vain nopeimmin suodattuva vesi päätyy sivuputkesta kerättävään suodokseen. Siten freeness-luku on sitä pienempi, mitä huonommin vesi suotautuu pois massasta. Arvoa korjataan vertailukelpoiseksi näytteen sakeuden ja lämpötilan perusteella. Erityisesti matalilla freeness-asteilla suuri hienoaineksen määrä nostaa virheellisesti arvoa, sillä hienoaines ei sido vettä samalla tavalla kuin kuidut. Tällöin jauhatusta ohjaavana suurena freeness voi johtaa liialliseen kuitujen pilkkomiseen hienoaineeksi. Menetelmä vaatii paljon työtä, minkä vuoksi on kehitetty täysin automatisoituja analysointilaitteita ja muita vedenpoistoa kuvaavia suureita. [47][48]

Freeness-luvun lisäksi vedenpoistoa voidaan kuvata esimerkiksi massan vedensitomiskyvyllä (*WRV*, *water retention value*). *WRV* kuvastaa sellaisen veden määrää massanäytteessä, jonka kuidut ovat sitoneet niin hyvin, ettei vettä saada poistettua sentrifugoimalla.

$$WRV = \frac{m_W - m_D}{m_D} \quad , \quad (12)$$

missä m_W on näytteen massa sentrifugoinnin jälkeen ja m_D kuivan uunikuivatun näytteen massa. [49] Massan pieni vedensitomiskyky (matala *WRV*) indikoi parempaa paperikoneen ajettavuutta ja vähemmän katkoja [30].

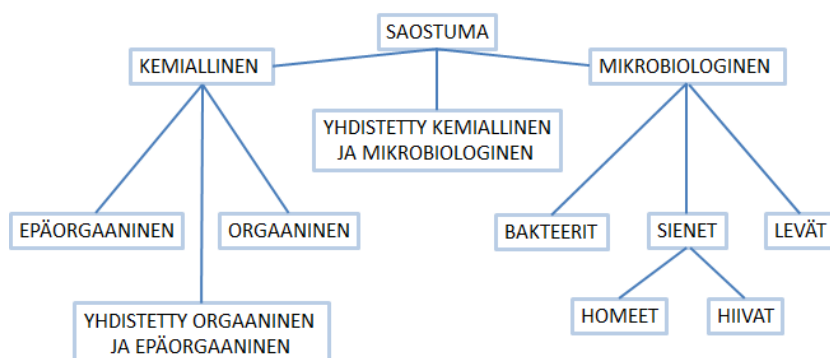
3.2 Saostumat märkápäässä

Märkápään materiaaleja, kuten perälaatikkomassaa tai kiertovesiä, voidaan pitää kolloidisina systeemeinä. Niissä pienet nano- ja mikrometrikokoluokan partikkelit ovat tasaisesti jakautuneet ympäröivään väliaineeseen. Liuenneelle ja dispergoituneelle ainekselle käytetään yhteisnimitystä liuenneet ja kolloidiset aineet (*DCS*, *dissolved and colloidal substances*). Liuenneita aineita massassa ja kiertovesissä ovat esimerkiksi hemiselluloosat, keitossa liukenematta jäänyt ligniini ja puun uuteaineet. Dispergoituneita aineita ovat esimerkiksi liukenemattomat rasvahapot pihkasta sekä hienoaines. Kuidutkin ovat tasaisesti jakautuneet väliaineeseen, mutta niitä ei lueta kokonsa puolesta kuuluviksi kolloideihin, joiden koko on yleensä vain muutaman mikrometrin luokkaa. [23]

Scottin [50, s. 21] listausta mukailten kartonginvalmistusmassan pysyvät komponentit ovat vesi, kuidut, kuitujen hienoaines, liuenneet (poly)elektrolyytit ja pinta-aktiiviset

aineet. Vesikiertojen sulkeminen jätevesimäärien vähentämiseksi on lisännyt kierrossa pysyvien aineiden määrää. Komponentit ovat monella tavalla toistensa kanssa vuorovaikutuksessa. On kuitujen keskinäisten vuorovaikutusten ansiota, että raina muodostuu ja pysyy koossa, mutta esimerkiksi pinta-aktiivisten aineiden tai liuenneiden elektrolyyttien vuorovaikutukset voivat aiheuttaa saostumia ja siten häiriöitä.

Saostumalla tarkoitetaan tässä kiinteään olomuotoon vesiliuoksesta kasautunutta (agglomeroitunutta) ainesta, joka voi kulkea vesiliuoksen mukana tai useimmiten on kiinnittyneenä johonkin pintaan. Paperi- ja kartonkikoneilla ehkä yleisimmät ja vaikeimmat ongelmat liittyvät pihka- ja muihin saostumiin [51, s. 168]. Kaikki edellisessä alaluvussa (3.1) kuvaillut suuret vaikuttavat saostumien syntyyn märkäpäässä. Useimmiten saostuman syntymisen aiheuttaa jokin muutos vesiliuoksen kemiallisessa tilassa. Saostumat voidaan jaotella mikrobiologisiin ja kemiallisiin saostumiin, joista kemialliset saostumat voidaan jakaa edelleen orgaanisiin ja epäorgaanisiin saostumiin [1]. Kuitenkin useimmiten paperikoneella esiintyvä lima tai lika on eri saostumatyyppien yhdistelmä [52].



Kuva 4. Paperinvalmistuksessa esiintyvien saostumien jaottelu. [1],[52]

3.2.1 Mikrobiologiset saostumat

Paperinvalmistuksessa massaan lisättävä vesi sisältää mikrobeja, jotka muodostavat saostumakerroksen veden kanssa kontaktissa oleville pinnoille. Paperinvalmistuksessa esiintyvät mikrobit ovat joko bakteereja tai sieniä. Hiivat ja homeet kuuluvat sienten kuntaan. Mikrobin muodostamaa saostumaa kutsutaan limaksi. [1]

Limasaostuman kasvulle on paperinvalmistusprosessissa usein melko suotuisat olosuhteet. Puun uuteaineet muodostavat pinnoille kerroksen (orgaaninen saostuma), jonka päälle mikrobit voivat kiinnittyä. Lisäksi bakteerit käyttävät ravintonaan puun polysakkarideja ja niiden pilkkoutumistuotteita. Sienet eivät ole kovin tarkkoja kasvuolosuhteistaan,

vaan kasvavat lämpötilassa 0–45°C ja laajalla pH-alueella 2,0–8,0. Useimpien bakteerien kasvulle suotuisin on neutraali pH, mutta kasvua tapahtuu pH-alueella 4,0–10,0. Parhaita paikkoja liman muodostumiselle ovat pinnat, joiden vierellä virtausnopeus on pieni. [1] Tällaisia kuolleita kohtia on nykyään paperikoneilla hyvin vähän, minkä vuoksi puhtaasti mikrobiologista saostumaa syntyy harvemmin [52].

Lima aiheuttaa monenlaisia ongelmia kartonkikoneella. Sienet ja tietyt bakteerit esimerkiksi tuottavat itiöitä, jotka lopputuotteeseen päätyessään vaarantavat kartongin elintarvikekelpoisuuden. Joidenkin bakteerien aineenvaihdunta voi aiheuttaa metallipintojen korroosiota [44, s. 40]. Katkoja ja virheitä rainassa limakerros aiheuttaa vasta kasvettuaan niin suureksi, että siitä irtoaa saostumakokkareita. [1]

Liman muodostumista voidaan yrittää vähentää käytettävän veden puhdistuksella mikrobeista. Yleisin keino mikrobiologisten saostumien hallintaan on kuitenkin biosidien lisäys märkápäähän. Biosidit tuhoavat mikrobit tai estävät niiden lisääntymisen. Monia eri aineita voidaan käyttää tähän tarkoitukseen (ks. listaus [1, s. 19]), mutta lainsäädäntö on rajoittanut myrkyllisten aineiden käyttöä. Nykyaikaiset biosidit hajoavat prosessissa myrkyttömiksi hajoamistuotteiksi. Biosidien tehokkuuden lisäämiseksi käytetään myös biodispersantteja ja kokonaan biosideille vaihtoehtoinen menetelmä ovat limainhibiittorit, jotka vaikuttavat usealla mekanismilla monessa limasaostuman muodostumisen vaiheessa. [1, s. 18–21]

3.2.2 Orgaaniset saostumat

Märkápäässä saostumia aiheuttava orgaaninen aines on peräisin puusta, prosessin lisäaineista tai esimerkiksi kierrätysmateriaalin musteista. Neitseellisestä kuidusta kartonkia valmistettaessa orgaanisten saostumien pääasiallisia aiheuttajia ovat puun uuteaineet, erityisesti pihka (ks. kappale 2.2.3). Uuteaineiden vesiliukoinen fraktio ei normaalioloissa aiheuta ongelmia märässä päässä. Pitkä keitto ja valkaisu pesuineen poistavat massasta sekä veteen liukenevia hydrofilisiä että veteen liukenemattomia lipofilisiä uuteaineita. Puoli-kemiallisessa valkaisemattomassa massassa koneelle päätyvä pihkan määrä onkin lähellä puun alkuperäistä pihkapitoisuutta. [1, s. 21–22]

Kaikki orgaaninen aines ei ole saostumamuodossa prosessissa, eikä suurin osa saostu ollenkaan. Edellä mainitun kolloidisen muodon lisäksi pihkaa voi olla prosessissa puukuidun sisällä tai adsorboituneena kuidun pintaan. Kuidun sisällä oleva pihka ei selvästikään vesiliuoksessa osallistu saostumien syntyyn, mutta muussa muodossa pihka saostuu usella erilaisella mekanismilla. Kuidun pinnasta pihka voi kontaktissa siirtyä koneen pintaan.

Orgaaniset partikkelit ovat vettä kevyempiä, minkä vuoksi ne kelluvat sen pinnalla. Suuri kolloidisen aineen konsentraatio ilman ja veden rajapinnalla voi johtaa niiden yhtymiseen kalvoksi ja adsorboitumiseen koneen pinnoille. Kolloidisella aineksella on myös taipumus adsorboitua kuplamaisen ilman pintaan. Kuplan noustessa vesisuspension pintaan, kupla voi hajota ja kertynyt materiaali muodostaa saostuman. Roiskeet koneen kuiville pinnoille voivat jättää jälkeensä saostuman veden haihtuessa pois roiskeesta. Kolloidit menettävät stabiilisuutensa ja muodostavat kasaumia esimerkiksi hydrodynaamisten leikkausvoimien muuttumisen ansiosta. [1, s. 24–25]

Puusta luonnostaan massaan irtoava vesiliukoinen anioninen kuorma, kuten hemiselluloosat ja ligniini, stabiloi kolloidisia partikkeleja ja siten estää niiden saostumisen. Koska kierrätyskuitua käyttäessä tätä anionista kuormaa ei tule samassa suhteessa kolloidisiin partikkeleihin, saostumaongelmat ovat suurempia kuin käytettäessä neitseellistä kuidusta tehtyä massaa. Tällöin voidaan massaan lisätä dispergointiaineiksi kutsuttuja synteettisiä anionisia polymeereja stabilointitarkoituksessa. Orgaanisten saostumien muodostumista pyritään myös rajoittamaan esimerkiksi saostuvan orgaanisen aineen määrää minimoimalla. Pihka pyritään poistamaan massasta lajittelulla ja sihdeillä ennen sen päätymistä kartonkikoneelle. Märkäpäässä täytyy pyrkiä välttämään lämpötilan ja pH:n äkillisiä muutoksia, koska ne voivat aiheuttaa saostumien muodostumista. Ilma massassa kerryttää orgaanista ainetta, minkä vuoksi ilman poistaminen ns. vaahdonestoaineilla on yksi orgaanisten saostumien hallinnan keino. Kolloidinen pihka voidaan pyrkiä kiinnittämään kuitujen pintaan, jotta se retentoituisi viiralla. Tähän käytetään ns. fiksatiiveja, joka nykyään usein on vesiliukoinen kationinen polymeeri, joka on molekyylipainoltaan pienempi kuin esimerkiksi hienoaineen retentioon käytettävät polymeerit. [1, s. 25–31]

3.2.3 Epäorgaaniset saostumat

Paperikoneen märkäpäässä on pääasiassa kolmenlaisia epäorgaanisia saostumia: täyteainepitoisia paperilaatuja valmistettaessa täyteainekertymiä huovissa, epäorgaanisten aineiden yhdistymistä mikrobiologisiin tai orgaanisiin saostumiin sekä epäorgaanisten suolojen saostumia niiden vesiliukoisuuden ylittyessä. [1, s. 31]

Flutingin valmistuksessa ei käytetä täyteaineita. Siten lisäaineita lukuun ottamatta kaikki epäorgaaninen aines kartonkikoneella on peräisin puusta (ks. kappale 2.2.4). Huopiin kertyykin täyteaineen sijaan orgaanista ja mikrobiologista saostumaa. Epäorgaanisen aineksen liittyessä mikrobiologiseen tai orgaaniseen saostumaan epäorgaaninen osuus saostumasta on useimmiten hyvin pieni ja tällaisen saostuman hallinnassa käytetään mik-

robiologisen ja orgaanisen saostuman hallinnan keinoja.

Liunneiden ionien saostumista suolaksi käsitellään tarkemmin haihduttamon saostumien yhteydessä alaluvussa 4.5. Samat liukoisuuden yleiset periaatteet pätevät myös kartonkikoneen märkäosalla. Suuri osa puuperäisistä epäorgaanisista aineista liukenee keitossa ja massan pesussa päätyen laihalipeään, jolloin kartonkikoneen märkäosan sijaan suolojen saostumista tapahtuu esimerkiksi haihduttamalla.

Metalli-ionit muodostavat suolojen lisäksi saippuoita, joissa metalli on sitoutunut puun rasvahappoanioniin. Saippuasaostumat voivat olla tahmeita ja heikosti liukenevia. Edellisessä kappaleessa mainittu kuplamainen ilma edesauttaa myös metallisaippuoiden saostumien syntymistä. Happamassa pH:ssa metallisaippuoita ei kuitenkaan juurikaan synny, sillä rasvahapot eivät silloin ole dissosioituneena anioniseen muotoon. [53]

Epäorgaanisten saostumien hallintaan kuuluu jo muodostuneiden saostumien pesu sekä saostumisen estäminen saostuvia ioneja vähentämällä ja estokemikaaleja lisäämällä. Näitä käsitellään myöhemmin alaluvussa 4.6. Käyttökelpoisia estokemikaaleja ovat esimerkiksi saostuvien kiteiden muodostuvista häiritsevät kynnysinhibiittorit, kuten polymeerit ja fosfonaatit [1, s. 34–36].

4 Haihduttamon likaantuminen

Haihduttamon likaantuminen on yleinen ongelma kemikaalikierrossa riippumatta massanvalmistuksen prosessista. Kerrostuma haihduttamon pinnoilla vähentää lämmön siirtymistä ja alentaa haihduttamon kapasiteettia ja voi siten rajoittaa muun tehdasintegraatin tuotantoa. Haihdutinyksiköiden puhdistaminen tuo myös lisäkustannuksia. Kerrostumien koostumus on hyvin tehdaskohtaista. Vesiliuoksesta saostuvan kerrostuman koostumus riippuu mm. haihdutettavan lipeän koostumuksesta eli massanvalmistuksen prosessista, sen kemikaaleista ja puuraaka-aineesta. Myös haihduttamon tyyppi vaikuttaa kerrostuman muodostumiseen. [54]

NSSC-prosessiin liitetyissä haihduttamoissa ongelmia aiheuttavan kerrostuman lähde on useimmin puusta liukeneva kalsium. Kerrostumissa esiintyy myös lignosulfonaatteja ja hienoa kuituainesta. Natriumin muodostamat suolat liukenevat helpommin veteen kuin kalsiumin, minkä vuoksi ne eivät aiheuta ongelmia natrium-pohjaisessakaan menetelmässä. Kalsium sen sijaan muodostaa oksalaatin, sulfaatin, sulfiitin ja karbonaatin kanssa niukkaliukoisia suoloja, jotka liukoisuuden ylittäessään saostuvat kiinteään muotoon ja kiinnittyvät haihduttimien seinämiin. [13, s. 144][54]

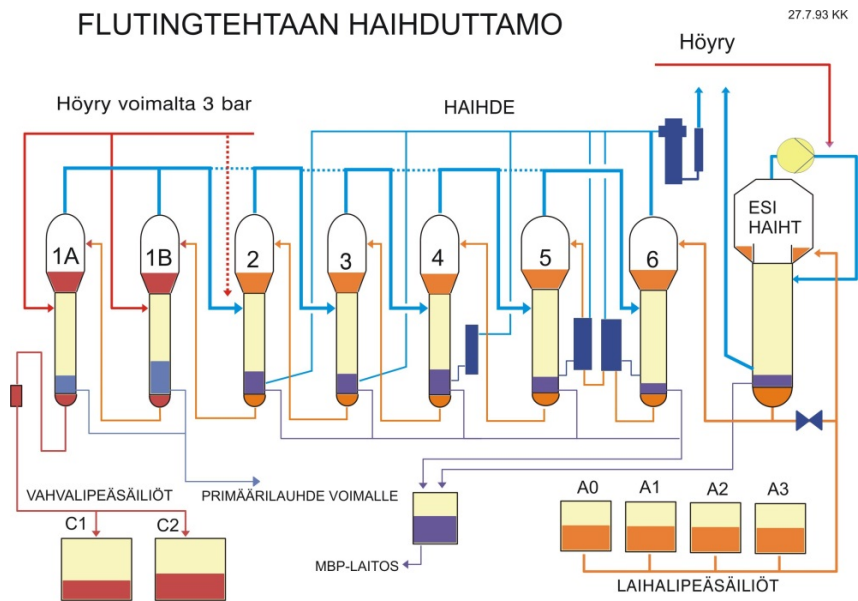
Vaikka haihduttamojen likaantumisongelmat ovat jo pitkään olleet tiedostettuja [55], niitä ei ole pystytty kokonaan ratkaisemaan, koska likaantumiseen vaikuttavia tekijöitä on hyvin paljon. Kerrostuman synty on niin tehdaskohtaista, että yhdellä tehtaalla toimivat keinot eivät välttämättä toimi muualla. Kerrostumaa voi välillä muodostua paljon ja toisaalta tehtailla voi olla ajanjaksoja, jolloin haihduttamo pysyy puhtaana pitkään. Saostumisen aiheuttavat syyt voivat olla pieniä muutoksia prosesseissa ja puuraaka-aineessa, jotka vain tietyllä tavalla yhdistyessään aiheuttavat ongelman. [54]

4.1 Heinolan flutingtehtaan haihduttamo

Haihdutusta voidaan pitää keittokemikaalien regeneroinnin ensimmäisenä vaiheena (ks. luku 2.5). Haihduttamon tehtävänä on poistaa vettä massan pesusta saatavasta jäteliemestä, jota kutsutaan laihalipeäksi. Haihduttamo koostuu haihdutinyksiköistä, jotka on kytketty sarjaan. Haihdutintyyppejä on erilaisia, mutta haihdutuksen periaate on useimmiten sama. Haihduttimessa laihalipeään siirretään lämpöä siten, että lipeä alkaa kiehua. Kiehumisessa lipeän sisältämä vesi muuttuu höyryfaasiin ja höyry erotetaan haihduttimessa nestemäisestä lipeästä ja siihen liuenneesta kiintoaineesta. Lämpö siirretään lipeään syöttämällä höyryä lämmönvaihtimeen. [54]

Heinolan flutingtehtaan haihduttamossa laihalipeä pumpataan ensin laskeva kalvo - tyyppiseen esihaihduttimeen ja sieltä seitsemän pakkokiertopaisuntahaihduttimen sarjaan. Esihaihduttimessa lipeää valutetaan pystyasennossa oleviin lämpöpintaputkiin. Putkien ulkopuolelle johdetaan höyryä tehtaan voimalaitokselta. Höyryn lämmön vaikutuksesta lipeä putkissa alkaa kiehua, ja putkien alapäässä erotusosassa lipeän neste- ja höyryfaasit poistetaan esihaihduttimesta. [27] Kyseistä esihaihdutinta voidaan kutsua myös MVR-tyyppiseksi (*mechanical vapor recompression*) haihduttimeksi. Sitä voidaan käyttää mekaanisella energialla tai sähköllä, ja höyryntarve voimalaitokselta on pienempää kuin muissa haihduttimissa, sillä laihalipeästä haihdutettava höyry käytetään edelleen lämmityksessä. [56]

Esihaihduttimesta nestemäinen lipeä johdetaan pakkokiertopaisuntahaihduttimien sarjaan. Sarjan haihduttimet on numeroitu 1A, 1B ja 2–6 siten, että esihaihduttimesta lipeä johdetaan haihduttimeen numero 6 ja sieltä edelleen laskevassa numerojärjestyksessä muihin haihduttimiin. Viimeisestä haihduttimesta numero 1A poistuvaa lipeää kutsutaan vahvalipeäksi ja sen kuiva-aine on noin 55 %. Pakkokiertopaisuntahaihduttimessa lipeää lämmitetään pystysuuntaisissa lämmönvaihtoputkissa, joiden ulkopinnalle ohjataan höyryä. Putkista lipeä ohjataan haihduttimen yläosan paisuntasäiliöön, jossa pienemmän lämpötilan ansiosta höyry ja neste erottuvat toisistaan. Nestemäinen lipeä valuu haihduttimen alaosaan, josta se pumpataan seuraavan haihdutinyksikön lämmönvaihtoputkiin. Haihdutinsarja toimii vastavirtaperiaatteella. Uutta höyryä johdetaan voimalaitokselta vain haihduttimiin 1A ja 1B tai toisen ollessa erotettuna haihduttimeen numero 2. Lopuissa haihduttimissa käytetään lämmityshöyryä numeroa pienemmän haihdutinyksikön lipeästä kiehutettua höyryä. Siten lämpötila ja paine haihduttimissa kasvavat lipeän edetessä sarjassa käänteisessä numerojärjestyksessä (kuvassa 5 oikealta vasemmalle). Haih-



Kuva 5. Heinolan flutingtehtaan haihduttamo. Laihalipeä väkevöitetään vahvalipeäksi laskeva kalvo -tyyppisellä esihaihduttimella ja vastavirtaperiaatteella toimivalla seitsemän pakkokiertoaisuntahaihduttimen sarjalla. [27]

duttimissa 3–6 kiehutukseen käytetään alipainetta. Lämpötila on haihduttimessa 6 noin 60 °C ja se kasvaa sarjassa noin 10 °C siirryttäessä seuraavaan haihdutinyksikköön. Siten lämpötila haihduttimissa 1A, 1B ja 2 on yli 100 °C. [27]

Lämmitysputkien ulkopinnalle nestemäiseen muotoon lauhtunut höyry ohjataan jätevedenkäsittelyyn. Puhtaammasta haihduttimiin 1A ja 1B ohjatusta höyrystä saadaan primaarilauhdetta. Lopuista haihduttimista nesteytyvää lauhdetta kutsutaan sekundaarilauhteeksi. [27]

4.2 Haihdutettava laihalipeä

Laihalipeällä tarkoitetaan massan pesussa syntyvää jätelientä (ks. kappale 2.3.3). Täten se sisältää käytetyn keittoliuoksen ja siihen puusta liuenneet aineet. Pesuvesi on otettu kartonkikoneen imuvesinä, joten se voi sisältää kartonkikoneelta liennutta ainetta. Ennen laihalipeän syöttämistä haihduttamoon siitä poistetaan mm. kuituja ns. kerjäläisellä, jotteivät ne tukkisi haihduttamoa. Kaikkea laihalipeää ei syötetä haihduttamoon, vaan osa siitä otetaan suoraan keittoliuoksen valmistukseen. [27]

Heinolan flutingtehtaalla haihduttamoon menevän laihalipeän kuiva-ainepitoisuus on 7–12 % ja se väkevöitetään haihdutuksessa noin 55 %:iin. Haihduttamosta poistuvaa lipeää kutsutaan vahvalipeäksi. Laihalipeän vesiliuos sisältää etikkahappoa, runsaasti ligniiniä lignosulfonaattien muodossa ja liennutta hemiselluloosaa oligo- ja polysakkaridimuodossa. Myös sokereista hapettuneita aldonihappoja voi olla laihalipeässä melko paljon. Keittokemikaalien rikki on natrium-pohjaista NSSC-menetelmää käytettäessä laihalipeässä natriumsulfaattimuodossa. Puusta liukenee keitossa keittoliuokseen kaliumia ja kalsiumia sekä muita puussa pienemmissä määrin esiintyviä epäorgaanisten suolojen komponentteja kuten karbonaattia ja oksalaattia. Pesuvaiheessa ne päätyvät laihalipeään. Kaliumin osuus laihalipeän kuiva-aineesta on noin 1 % ja kalsiumin noin 0,2 %. Keittokemikaalien natriumin osuus laihalipeän kuiva-aineesta on noin 13 %. Etikkahapon lisäksi laihalipeässä on hiukan muurahaisappoa, ja laihalipeän pH on 5–6. [8, s. 77][57]

Pesemöltä lähtevän laihalipeän pH on 5,2–5,3, mutta sitä nostetaan lisäämällä joukkoon NaOH:ia ennen haihduttamoon syöttämistä. Natriumhydroksidilisäyksen ansiosta pH nousee hieman, mutta pääasiallinen tarkoitus sillä on etikkahapon sitominen natriumasetaatiksi. Ilman NaOH-lisäystä laihalipeän sisältämä etikkahappo kiehuisi haihdutuksessa pois lauhteeseen ja päätyisi siten jätevesikuormaksi. Samalla saadaan natriumia kiertoon täydennyskemikaalina. NaOH-lisäyksen ja etikkahapon haihtumisen yhteisvaikutuksesta johtuva pH:n nousu ei haihdutinsarjassa ole kovin suuri. Haihduttamolta lähtevän vahvalipeän pH on 5,8–7,0.

4.3 Saostumien koostumus ja sijainti

4.3.1 Haihduttamon saostumat

Haihduttamon likaantuminen ei ole uusi ongelma Heinolan flutingtehtaalla. Tutkimustuloksia saostumanäytteistä on olemassa jo noin kymmenen vuoden takaa [58]. Ajoittain likaantuminen rajoittaa kovasti haihduttamon kapasiteettia, mutta toisinaan kuluu pitkiäkin aikoja, jolloin haihdutusteho ei alene, eikä saostumia ilmeisesti synny. Saostumaa kertyy pakkokiertopaisuntahaihduttimien paisuntaosan seinämille sekä lämmönvaihtimen putkien lipeäpuolen tukkeeksi. Kertymiä on havaittu kaikissa sarjan haihdutinyksiköissä. Joskus myös esihaihturiin on muodostunut kerättävää saostumaa [59].

Kuten kirjallisuudessa esiintyvissä NSSC-lipeän haihduttamosaostumissa [13, s. 144][55], Heinolan flutingtehtaan haihduttamon saostumissa yhteinen komponentti on kalsium. Stora Enson Imatran tutkimuskeskuksen analyysien perusteella merkittävimmät saostumakertymät koostuvat pääasiassa kalsiumin suoloista: kalsiumoksalaatista CaC_2O_4 , kalsiumsulfiitista CaSO_3 , kalsiumsulfaatista CaSO_4 ja kalsiumfosfaatista $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Vuoden 2011 analyysien mukaan haihduttimissa 3–5 saostuma oli pääasiassa kalsiumoksalaattia ja haihduttimissa 1A, 1B ja 2 kalsiumsulfiittia. [60] Kuvista 6 ja 7 voi havaita saostuman erilaisuuden riippuen haihdutinyksiköstä.

Tuhkan eli epäorgaanisen aineksen osuus saostumissa on alkupään haihduttimissa 1A, 1B ja 2 korkea 80–90 %, kun loppupään haihduttimissa 3–6 sekä esihaihduttimessa tuhkan osuus saostuman kuiva-aineesta on 30–70 % riippuen tuhkistulämpötilasta. Saostumien



Kuva 6. Haihdutinyksikön 6 tuubilevyllä paisuntaosan seinämiltä pudonnutta kivettymää. Kuvattu kevätseisokin yhteydessä 25.4.2016.



Kuva 7. *Haihdutinyksikön 3 tuubilevy kuvattuna seisokin yhteydessä 9.12.2015.*

epäorgaanisesta aineksesta suurin osa on happea, kalsiumia, rikkiä ja natriumia. Myös fosforia, bariumia ja muita alkuaineita on havaittu saostumissa pienissä määrin. Kalsiumsuolojen lisäksi saostumissa on havaittu natriumin suoloja, jotka kuitenkin liukenevat helpommin kuin kalsiumin suolat eivätkä siten aiheuta ongelmia. Pieniä määriä niukaliukoista bariumsulfaattia on myös havaittu joissakin saostumissa. Orgaaninen aines haihduttamon saostumissa koostuu kuiduista, kuituhienoaineksesta ja puun uuteaineista, kuten rasvahapoista ja niiden kalsium- ja natrium-saippuoista. [58–63]

4.3.2 Keittoliuoksen saostumat

Kalsiumin suolojen saostuminen on aiheuttanut tehtaalla ongelmia myös keittoliuoksen yhteydessä. Laihalipeään keittoliuosta tehtäessä keittoliuoksen tekosäiliöstä lähtevän putken ja pumpun virtaus on usein heikentynyt huomattavasti, kun putken sisäpintaan on kertynyt saostumaa. Keittoliuoksen tekopaikan eli lipeälaitoksen lisäksi saostumaa syntyy myös keittoliuoksen käyttöpaikalla eli massatehtaalla putkissa, joista keittoliuosta syötetään keittimiin (ks. kuva 8). Analyysien perusteella keittoliuoksesta syntyvät saostumat koostuvat vähäisten muiden kalsiumsuolojen lisäksi pääasiassa kalsiumkarbonaatista CaCO_3 , johtuen keittoliuoksen sisältämästä karbonaatista. Kalsiumia pääsee keittoliuokseen, kun keittoliuos tehdään laihalipeään. Vaihtoehtoisesti keittoliuos voidaan tehdä myös lauhteeseen, jolloin kalsiumsaostumia ei synny. Tällöin haihduttamon kuormitus eli sinne syötettävän laihalipeän määrä on kuitenkin suurempi. [64–66]



Kuva 8. Saostumaa keittoliuosputken sisäpinnalla. Kuva otettiin 4. keittimeen menevästä putkesta pesun yhteydessä 8.4.2016.

4.4 Kalsiumin lähteet

Puun lisäksi on tutkittu muita kalsiumin lähteitä, koska saostumia on esiintynyt verraten paljon ottaen huomioon kalsiumin määrän runkokuuissa. Vuonna 2010 tehtyjen kalsium-analyysien perusteella käytössä ollut CLC-lisämassa (*clean clippings*) sisälsi paljon kalsiumia, jonka epäiltiin päätyvän laihalipeään kartonkikoneelta massan pesuun tulevan kiertoveden mukana. Lyhenteellä CLC tarkoitetaan aaltopahvitehtailta tulevaa puhdasta leikkuutähdettä, josta pulperoitiiin lisämassaa. Tuolloin pesuun tulevan kiertoveden kalsiumin kokonaispitoisuudeksi mitattiin 520 mg/l ja laihalipeän 220 mg/l. Myös tehtaan omaa haketta (pääasiassa koivua) ja ostettavaa haapahaketta analysoitiin samassa yhteydessä. Oman hakkeen kalsiumpitoisuus kuiva-aineesta oli 910 mg/kg ja haapahakkeen 1200 mg/kg. Kiertoveteen kalsiumia päätyy myös koneelle otettavan raakaveden mukana. [67]

Selvästi saostumia aiheuttavan kalsiumin pääasiallinen lähde on kuitenkin tehtaalle tuleva puu ja siitä tehtävä oma hake. CLC-lisämassan käyttö lopetettiin syksyllä 2015, mutta saostumisongelmat haihduttamalla jatkuivat siitä huolimatta. Laihalipeän kalsiumpitoisuus oli tammikuun 2016 mittauksissa 240 mg/l, eli jopa korkeampi kuin CLC:n käytön aikaan.

Kalsiumin vastaioneista sulfiitti ja sulfaatti ovat peräisin keittokemikaaleista. Sen sijaan oksalaatti tulee pääasiassa puusta, vaikkakin on mahdollista, että sitä muodostuu sulfiittikeitossa. Erityisesti puun sisäkuori sisältää jo itsessään kalsiumokksalaattikiteitä. [68]

4.5 Haihduttamon likaantumisen periaatteet

Ioniyhdisteet eli suolat saostuvat vesiliuoksesta, kun suolan ioneja on liuoksessa niin paljon, ettei kaikki pysty liukenemaan. Tällöin liuos on ylikylläinen yhdisteen suhteen ja ylimäärä saostuu kiinteään olomuotoon. On lämpötilasta riippuvaista, kuinka suuri aine määrä tiettyä yhdistettä voi liueta tiettyyn määrään vettä. Lisäksi ioniyhdisteiden anionit ovat usein happojen konjugaattiemäksiä. Sen vuoksi anionisessa muodossa olevan aineen määrä, ja siten yhdisteen saostumistaipumus, liuoksessa riippuu pH:sta.

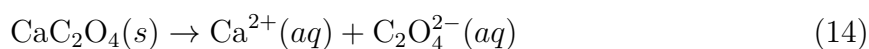
Tämä ioniparien muodostuminen ylikylläisessä liuoksessa on kertymän rakentumisen ensimmäinen vaihe, jota seuraa kidealkioiden muodostuminen. Makroskooppisten kiteiden kasvu ja kiinnittyminen pintaan lopulta muodostavat kertymän. [69] Kertymän syntymisen mekanismiksi ja vaiheiksi on useita teorioita, mutta tärkein kertymän syntyä selittävä tekijä on liuoksen ylikylläisyys [70]. Käsitellään siksi seuraavassa suolojen liukoisuuteen vaikuttavia tekijöitä tarkemmin.

4.5.1 Liukoisuustulo ja lämpötilariippuvuus

Suolan liukoisuus veteen voidaan ilmoittaa yksikössä g/l, joka kuvastaa kylläiseen liuokseen liuenneen suolamäärän massaa. Kun tunnetaan yhdisteen liukenemisreaktio ja moolimassa, voidaan käyttää myös liukoisuustuloa. Liukoisuustulolla tarkoitetaan suolan liukenemisreaktion tasapainovakiota. Esimerkiksi kalsiumoksalaatin liukoisuustulo 25 °C:n lämpötilassa on [71, s. B-284]

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,57 \cdot 10^{-9}\text{M}^2, \quad (13)$$

joka on reaktion

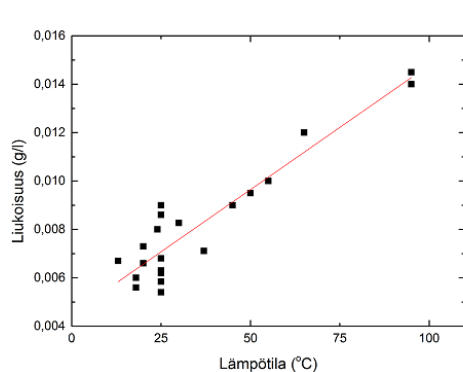


tasapainovakio oletuksella, että kiinteään aineen aktiivisuus on 1 ja 25 °C:n lämpötilassa liuenneiden ionien hakasulkein merkitty konsentraatio (yks. mol/l) vastaa niiden aktiivisuutta.

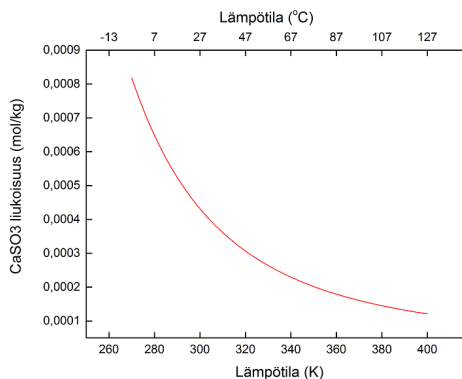
Kalsiumin suolojen saostumisessa liuoksesta on siis kyse liuoksen sisältämien Ca^{2+} -ionien ja divalenttien anionien yhdistymisestä ioniparin liukoisuustulon ylittyessä. Suolat, joissa molemmat ionit ovat divalentteja, ovat yleensä hyvin niukkaliukoisia. Samassa 25°C:n lämpötilassa kalsiumsulfiitin liukoisuustulo on $7 \cdot 10^{-8}\text{M}^2$, kalsiumsulfaatin $1 \cdot 10^{-5}\text{M}^2$ ja kalsiumkarbonaatin $4 \cdot 10^{-9}\text{M}^2$ [72]. Natriumin ja kaliumin suolat liukenevat hyvin veteen, sillä niissä divalenttiin anioniin on sitoutunut kaksi monovalenttia

Na^+ - tai K^+ -ionia. [73] Sen vuoksi haihduttamon saostumat ovat juuri kalsiumin suoloja, vaikka natriumia ja kaliumia on liuenneena laihalipeään enemmän. Esimerkiksi kalsiumsulfaatin liukoisuus veteen $100\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa on $1,619\text{ g/l}$, kun natriumsulfaatille vastaava luku on 420 g/l [71].

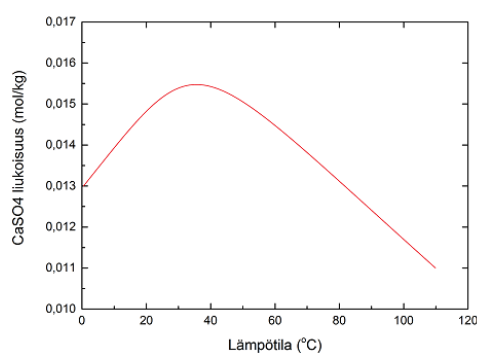
Kuvasta 9 voidaan havaita, että kalsiumoksalaatin liukoisuus kasvaa lämpötilan funktiona, kun taas kalsiumsulfitti, kalsiumsulfaatti ja kalsiumkarbonaatti liukenevat veteen sitä huonommin mitä korkeampi lämpötila on huoneenlämpöä korkeammassa lämpötiloissa. Liukoisuuskäyrien suunta vastaa havaintoja saostumien laadusta. Alemmissa lämpötiloissa toimivissa haihduttimissa 3–5 saostuma on ollut pääasiassa kalsiumoksalaattia, mutta korkeammassa lämpötiloissa toimivissa haihduttimissa sitä on ollut saostumassa vain vähän. Haihduttimissa 1A, 1B ja 2 saostuman pääkomponentti on ollut kalsiumsul-



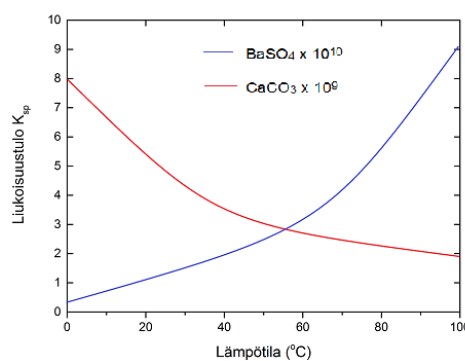
(a) *Monohydraatti kalsiumoksalaatti,*
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [74]



(b) *Hemihydraatti kalsiumsulfitti,*
 $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [75]



(c) *Dihydraatti kalsiumsulfaatti,*
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [76]



(d) *Kalsiumkarbonaatti CaCO_3 ja bariumsulfaatti BaSO_4* [73]

Kuva 9. *Kalsiumin suolojen liukoisuudet lämpötilan funktiona. Huomaa, että liukoisuudet on ilmaistu eri kuvissa eri yksiköissä.*

fiitti, jonka liukoisuus juuri pienenee lämpötilan kasvaessa. [60] Toisaalta kalsiumoksalaa-
tin kasvava liukoisuus voi tarkoittaa sen saostumista lämpötilan tilapäisissä pudotuksissa.
Haihduttimien 2 ja 3 lämpötiloissa (90–100 °C) kalsiumsulfiitin ja -oksalaa-
tin liukoisuudet risteävät ja korkeammassa lämpötiloissa kalsiumsulfiitti saostuu ensin, koska sen liukoi-
suus on pienempi. Kalsiumsulfiitin liukoisuus 100 °C:ssa on 0,011 g/l ja kalsiumoksalaa-
tin 95 °C:ssa 0,014 g/l [71, s. B-164–B165].

Lämmönvaihtopinnat, esimerkiksi haihduttimissa, ovat yleinen paikka saostuman syn-
tymiselle, sillä pinnassa lämpötila on suurempi kuin bulkkiliuoksessa. Tällöin saostuvat
erityisesti suolat, joiden liukoisuus on negatiivisesti riippuvainen lämpötilasta. [69, s. 47]
Lämmönvaihtopinnat eivät kuitenkaan ole ainoa syy siihen, että saostumaa syntyy eri-
tyisesti haihdutinyksiköihin. Haihduttimien tehtävä on haihduttaa liuksesta pois vettä.
Samanaikaisesti saostuvien aineiden konsentraatio kasvaa ja niiden taipumus muodostaa
saostumaa lisääntyy.

Liukoisuustulon soveltaminen: Kalsiumoksalaa-
tin liukoisuus haihduttimia 5 ja 6
vastaavassa lämpötilassa 65 °C on 0,012 g/l [74]. Se vastaa ainemäärää

$$n = \frac{m(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{M(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \frac{0,012 \text{ g}}{128,1 \text{ g/mol}} \approx 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad , \quad (15)$$

joka on myös liuenneen kalsiumin Ca^{2+} ainemäärä. Siten 65 °C:n lämpötilassa kalsiumia
voi olla liuenneessa muodossa litraa kohden vain

$$m(\text{Ca}) = n(\text{Ca}) \cdot M(\text{Ca}) = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 40,08 \text{ g/mol} \approx 0,0038 \text{ g}. \quad (16)$$

Puhtaassa vedessä 65 °C:n lämpötilassa pitoisuuden 3,8 mg/l ylittävä kalsium siis saostuu
kalsiumoksalaa-
tiksi, jos oksalaatti-ioneja on riittävästi. Oksalaatille vastaavalla laskulla
saatava liukoisuus on noin 8,3 mg/l. Koska haihduttamoon syötettävässä laihalipeässä
kalsiumin kokonaispitoisuus on noin 200 mg/l, on selvää, että kalsiumoksalaa-
tiksi saostu-
misen rajoittava tekijä on oksalaatin määrä liuoksessa. On kuitenkin otettava huomioon,
että kirjallisuusarvot koskevat puhdasta vettä, joka ei sisällä kyseisen suolan lisäksi muita
kalsiumia sitovia ioneja.

Vastaavasti voidaan laskea liukoisuusraja kalsiumsulfiitille haihdutinsarjan toisessa
päässä. Lämpötila haihduttimissa 1A, 1B ja 2 on yli 100 °C. Kirjallisuudesta tiedetään,
että 100 °C:n lämpötilassa kalsiumsulfiitin liukoisuus veteen on 0,011 g/l [71, s. B-164–
B165]. Yhtälön 15 kaltaisella laskulla saadaan, että se vastaa ainemäärää $9,2 \cdot 10^{-5}$ mol,

kun kalsiumsulfiitin moolimassa on $M(\text{CaSO}_3) = 120,15 \text{ g/mol}$. Siten yhtälöä 16 soveltamalla saadaan tulokseksi, että $100 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa puhtaassa vedessä kalsiumsulfiitin saostumiselle kalsiumpitoisuuden yläraja on $3,7 \text{ mg/l}$.

Kyseisissä haihduttimissa lipeän kalsium-pitoisuus ei kuitenkaan ole 200 mg/l , sillä lipeästä on edeltävissä haihduttimissa haihtunut pois paljon vettä. 1A-haihduttimesta poistuvan vahvalipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 55% , kun haihduttamoon tulevan laihalipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 11% . Jos oletetaan, että kuiva-ainetta ei haihdutuksessa häviäisi mihinkään, eikä edes kalsium saostuisi ennen viimeistä haihdutinta, kalsiumin kokonaispitoisuus lipeässä viimeisessä haihduttimessa olisi noin 2000 mg/l . On siis selvää, että kalsiumia on riittävästi sen saostumiseen jokaisessa yksikössä.

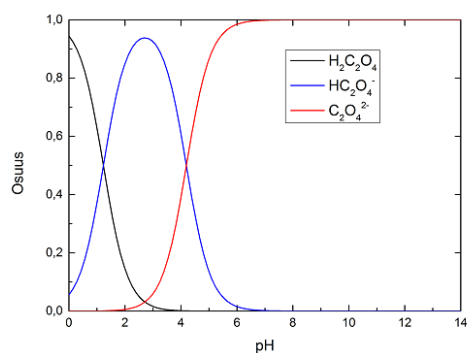
4.5.2 Happo-emästasapaino

Liukoisuustulon lämpötilariippuvuuden lisäksi saostuman syntyyn vaikuttaa vesiliuoksen pH. Kalsiumsuoloissa anionina on diproottisesta haposta kahden protolyysin jälkeen jäljelle jäävä konjugaattiemäs. On pH:sta riippuvaista, missä muodossa happo on vesiliuoksessa. Saostumisen kannalta tärkein on hapon toinen protolyysi, koska sen jälkeen happo on saostumia muodostavassa muodossa. Kuvasta 10a nähdään, että oksalaatti-ioni esiintyy vesiliuoksessa kun pH on yli 3 ja se nousee vallitsevaksi muodoksi, kun pH on yli 5. Vastaavat kuvat sulfaatti- ja sulfiitti-ioneille (kuvat 10b ja 10c) osoittavat, että rikkihappo esiintyy pääasiassa sulfaattimuodossa, kun pH on yli kaksi, kun taas rikkihapoke protolysoituu kahdesti sulfiitiksi vasta pH-arvossa yli 7. Kuvan 10 kuvaajat ovat kuitenkin vain suuntaa-antavia. Niissä esitetyt happo-osuudet riippuvat lämpötilasta, sillä pH-riippuvuus on saatu käyttäen apuna hapon dissosiaatiovakioita K_a lämpötilassa 25 °C. Hapon ja ensimmäisen konjugaattiemäksen käyrien leikkauspisteessä $pH = pK_{a1}$, missä K_{a1} on hapon ensimmäistä protolyysiä vastaava happovakio ja vastaavasti toista protolyysiä vastaavassa käyrien leikkauspisteessä $pH = pK_{a2}$. Happovakioiden arvot riippuvat lämpötilasta sekä protolyysireaktion entalpiasta.

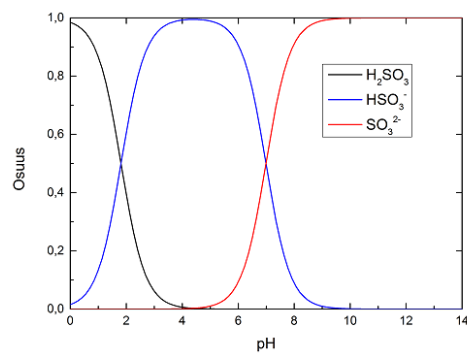
Liipeän haihdutus tapahtuu pH-alueella 5,0–7,0 (ks. alaluku 4.2). Kuvassa 10a oksalaatti-ionin käyrä on jyrkin juuri kyseisellä alueella eli pienikin pH:n kasvu lisää oksalaatti-ionin osuutta oksaalihapon muodoista. Rikkihapokkeen tapauksessa vallitseva muoto kyseisellä pH-alueella on kuvan 10b mukaan bisulfiitti-ioni. Lämpötilan kasvu nostaa rikkihapokkeen pK_a -arvoja ja siirtää käyriä entisestään oikealle. Kuitenkin saostumisissa on havaittu kalsiumsulfiittia eikä bisulfiittia. Haihdutettavassa lipeässä (toisin kuin kuvan puhtaan veden tapauksessa) muut aineet voivat aiheuttaa bisulfiitin protolysoitumisen sulfiitiksi. Kuvan 10c perusteella voidaan sanoa, että sulfaattisuolojen liukoisuus ei juurikaan riipu pH:sta. Sulfaatti-ioneja on läsnä liuoksessa jo hyvin matalassa pH-arvossa ja se on vallitseva muoto kun pH on yli 2. Rikkihappo on niin vahva happo, että se protolysoituu vesiliuoksessa välittömästi ja kuvassa 10c sen osuus on hyvin lähellä nollaa kaikissa pH:n arvoissa.

Hiilihapon kuvaajasta (kuva 10d) voidaan päätellä, että karbonaattisaostumien muodostuminen on haihduttamon olosuhteissa melko epätodennäköistä, sillä se esiintyy 25 °C:n lämpötilassa karbonaattimuodossa vain, kun pH on yli 8. Hiilihapon tapauksessa lämpötilan nousu kuitenkin laskee pK_a -arvoja ja siirtää kuvaajia vasemmalle [77]. Sen vuoksi kalsiumkarbonaattisaostumia voikin syntyä keittoliuoksesta, jonka pH on noin 8,5. Saostumia ei kuitenkaan esiinny jatkuvasti, mikä viittaisi siihen, että keittoliuoksen läm-

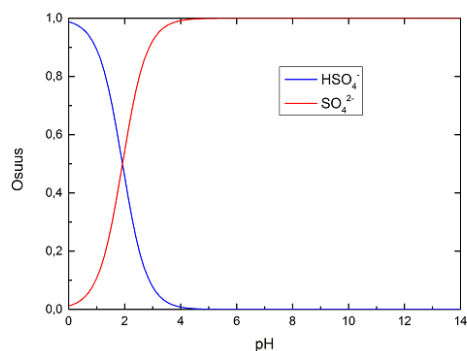
pötila ja pH vaihtelevat kriittisten arvojen ympärissä. Tämän perusteella keittoliuoksen karbonaattisaostumat voitaisiin välttää stabiloimalla sen lämpötila tai pH matalammalle tasolle.



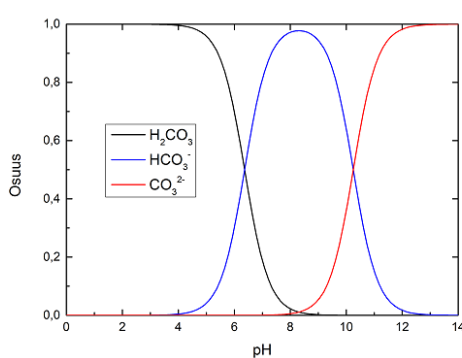
(a) Oksaalihappo, vetyoksaali ja oksalaatti.



(b) Rikkihapoke, bisulfiitti ja sulfiitti.
(18 °C)



(c) Rikkihappo, bisulfaatti ja sulfaatti.



(d) Hiilihappo, bikarbonaatti ja karbonaatti.

Kuva 10. Diproottisten happojen ja niiden konjugaattiemästen osuuksien riippuvuudet vesiliuoksen pH:sta. Bjerrumin kuvaajat on piirretty perustuen happojen dissosiaatiivakioihin 25 °C:ssa. Rikkihapokkeen tapauksessa vakiot on ilmoitettu lämpötilassa 18 °C. [71, s. D90–D91]

4.5.3 Muut kertymän muodostumiseen vaikuttavat tekijät

Kertymän muodostumisen kannalta kriittisimmät liuoksen muuttujat ovat edellisissä kapaleissa käsitellyt anionin konsentraatio, kationin konsentraatio, lämpötila ja pH. Muita vähemmissä määrin liukoisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi liuoksen ionivahvuus, paine ja virtaus.

Liukoisuustulo ja happojen dissosioitumiskäyrät pH:n funktiona kuvastavat suolojen liukenemistä puhtaaseen veteen. Prosessivedet yleensä, erityisesti tässä tapauksessa laihalipeä, vastaavat huonosti puhdasta vettä. Liuoksessa on käsiteltävän ioniyhdisteen lisäksi liuenneena paljon muita ioneja sekä orgaanista ainetta. Näiden vaikutus suolan liukoisuuteen on sitä nostava. Edellä käsitellyt lukuarvot kuvastavat siis vain pienimpiä mahdollisia saostumisen edellytyksiä. Esimerkiksi puun sokereista hapettuneiden aldonihappojen tiedetään muodostavan komplekseja kalsium-ionien kanssa ja oksalaatti-ionien muiden metalli-ionien kanssa. Komplekseihin sidottuina ionit eivät voi saostua keskenään suolaksi. [68] [78]

Keskuslaboratorion tutkimusten [79] perusteella suurin osa kalsiumista on sulfaattikeiton jätelipeässä liittyneenä suuriin ligniini-hiilihydraattikomplekseihin, jotka lämpötilan vaikutuksesta hajoavat ja vapauttavat kalsiumin. Kyseisessä tutkimuksessa noin 100 °C:n lämpötilan todettiin laukaisevan kalsiumkarbonaatin saostumisen haihduttamossa. Myös sulfiittikeiton jätelipeässä kalsiumin voidaan olettaa muodostavan epästabiileja komplekseja, jotka hajoavat tietyssä lämpötilassa. Tämän tiedon valossa vaikuttaisi siltä, että alle 100 °C:n lämpötilassa toimivissa haihduttimissa havaittu kalsiumokksalaattisaostuma on suoraan peräisin puusta. Oksalaatti voi esiintyä puuaineksessa myös kidemäisessä kalsiumokksalaatin muodossa erityisesti (haapa-)puun kuoreissa. Voi olla, että kiteet liukenevat sellaisenaan puusta ja haihdutuksessa kiinnittyvät lämmönvaihtopinnoille sekä toimivat ns. siemeninä kalsiumokksalaatin saostumiselle. [78]

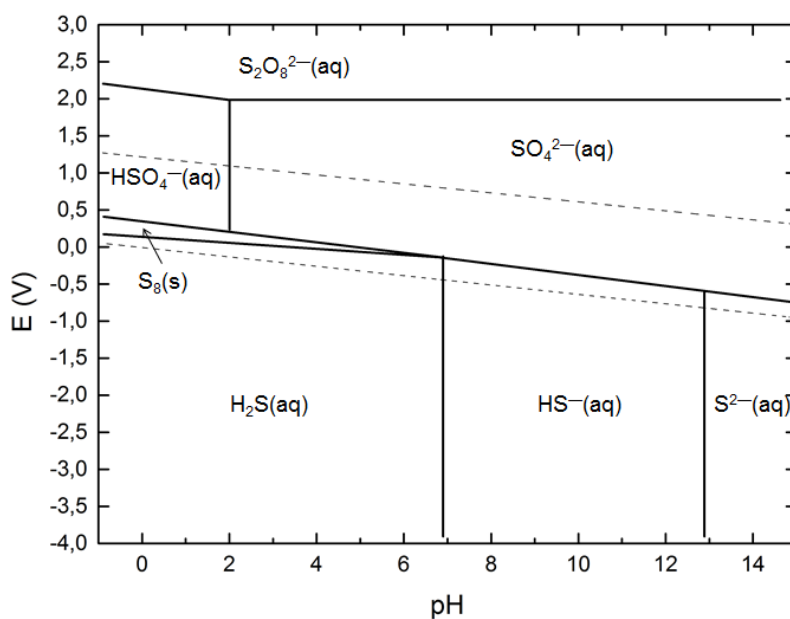
Saostumat usein ovat orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen yhdistelmiä, kuten märkään saostumien yhteydessä todettiin. Suola voi saostua esimerkiksi kuidun pintaan. Tahmean orgaanisen aineksen kiinnittyminen laitteiston pinnoille voi luoda suolasaostumalle hyvän tarttumapinnan. [1] Lisäksi orgaaninen aines voi jäädä suolasaostuman rakentuessa sen kiderakenteen sisälle.

Myös liuoksen virtaus vaikuttaa saostuman syntymiseen pinnalle. Saostuminen on todennäköisempää paikallaan pysyvästä liuoksesta tai liuoksesta, jonka virtausnopeus vaihtelee. Saostuman kasvu liikkuvasta faasista liikkumattomalle pinnalle on kolmen tekijän summa: saostuvien aineiden jakautuminen rajapinnalle, saostuman kiinnittyminen pin-

taan sekä saostuman kulkeutuminen pois pinnasta. [69, s. 58]

Paineen vaikutus suolojen liukoisuuteen on pieni verrattuna lämpötilan ja pH:n vaikutuksiin. Karbonaatin tapauksessa hiilihappo voi esiintyä myös kaasumaisena hiilidioksidina. Kaasujen liukoisuutta tarkasteltaessa paineen merkitys on suurempi kuin kiinteiden aineiden. Kalsiumkarbonaatin liukoisuus on suurempi suuremmassa paineessa. Paineen vaikutus saostuman syntyyn onkin haihduttimien tapauksessa välillinen; paineen ja lämpötilan vaikutuksesta liuksesta kiehuu pois vettä haihduttimissa, jolloin saostuvien aineiden konsentraatio (ja siten saostumistaipumus) kasvaa. [80, s. 33]

Työssä laihalipeän ja perälaatikkomassan kemiallista tilaa seurataan antureilla, jotka mittaavat liuoksen hapetus-pelkistyspotentiaalia. Kyseisten antureiden toimintaa on kuvailtu tarkemmin alaluvussa 5.1. Liuoksen hapetus-pelkistyspotentiaalin muutoksia ei useimmiten mainita saostumiseen ja liukoisuuteen liittyen; pääasiassa lämpötila ja pH riittävät selittämään ilmiön. Kuitenkin esimerkkinä esitellystä rikin Pourbaix-diagrammista (kuva 11) voidaan havaita, että liuoksen hapetus-pelkistyspotentiaalilla on vaikutuksensa siihen, missä muodossa saostuvat aineet ovat liuoksessa. Esimerkiksi sulfaatti-ionit SO_4^{2-} muodostavat kalsiumin kanssa suolan, mutta vetysulfidimuodossa suolaa ei synny. Pourbaix-diagrammissa pystyakselilla on rikin reaktioiden aiheuttama hapetus-pelkistyspotentiaali liuoksessa voltteina standardivetyelektrodin potentiaaliin verrattuna ja vaakakselilla pH. Viivojen rajatuissa alueissa on ilmoitettu kussakin termodynaamisesti stabiili



Kuva 11. Pourbaix-diagrammi rikille 25 °C:n lämpötilassa. [81, s. 228]

laji ja sen olomuoto. Katkoviivat esittävät hapen ja vedyn tasapainopotentiaaleja. Diagrammia on tulkittava varoen, sillä pH voi metallielektrodin pinnalla olla eri kuin bulkki-liuoksessa ja monimutkaisessa liuoksessa potentiaaliin vaikuttavia hapetus-pelkistysreaktioita tapahtuu muillakin alkuaineilla. Lisäksi työssä käytetyn anturin mittaamat potentiaalit ovat suhteessa standardista poikkeavaan referenssielektrodiin, jolloin diagrammin perusteella ei voida sanoa, onko tietty muutos potentiaalin arvossa seurausta aineiden hapetusasteen muutoksista herkemmin saostuvaan lajiin vai ei. [3, s. 60–61]

4.6 Saostumien hallinnan menetelmiä

Haihduksiin kertynyttä saostumaa pestään nykyään Heinolan flutingtehtaalla noin neljän päivän välein haihduttamon omalla lauhteella. Pesuvälin tiheys ei kerro ongelmien laajuudesta; pesu tehdään aina kun muu tuotanto sen mahdollistaa. Tällainen pesu vähentää kerrostumaa, muttei poista sitä kokonaan. Harvemmin tilanteen pahentuessa haihdutinsarja pestään tyypihapolla, joka liuottaa hyvin saostumia. Haihduttamo joudutaan sarjan pesun ajaksi pysäyttämään, mikä rajoittaa koko muun tehdasintegraatin tuotantoa. Pesujen tarpeen vähentäminen onkin oleellinen saostumien hallinnan tavoite. Ihanteellisessa tilanteessa saostumia ei syntyisi lainkaan, mutta myös saostumien vähentäminen ja helpommin liukenevaan muotoon muuttaminen helpottaa tilannetta.

Tärkeimmät saostumien hallintakeinot perustuvat saostuvien aineiden pitoisuuksien minimointiin sekä saostumien synnyn estämiseen. Tutkimusta on tehty paljon yleisempien sulfaattisellutehtaiden laihamustalipeän haihdutuksessa syntyvien kalsiumkarbonaattisaostumien estämiseksi. Kukin tehdas on kuitenkin yksilöllinen mm. keittomenetelmänsä ja haihduttamonsa rakenteen suhteen. Siksi yhtäällä toimiva menetelmä ei välttämättä toimi toisaalla. Käsitellään tässä joitakin menetelmiä ja arvioidaan niiden soveltamiskelpoisuutta NSSC-lipeän haihduttamon saostumien hallintaan.

4.6.1 Saostumanestokemikaalit

Saostumien hallinnan yksi tavallisimmista keinoista on syöttää lipeän joukkoon saostuman syntymistä häiritseviä kemikaaleja. Kaupalliset saostumanestokemikaalit toimivat useimmiten yhdellä tai useammalla seuraavista mekanismeista: kompleksinmuodostus, kynnyksen estäminen, kiteen muokkaus tai hajauttaminen. Menetelmien toimintamekanismit on kuvattu yksinkertaistetusti kuvassa 12. [82]

Kelaatti on **metallikompleksi**, jossa keskusatomina toimivan metalli-ionin ympärille on sitoutunut vain yksi ligandimolekyylillä. Ligandimolekyylin negatiivisesti varautuneet kohdat vuorovaikuttavat positiivisesti varautuneen metalli-ionin kanssa. Kelatoivan yhdisteen eli ligandin lisäyksessä lipeään se muodostaa kalsiumin kanssa vesiliukoisen kelaatin, mikä estää kalsiumin saostumisen suolaksi. Kelaatinmuodostajaa on lisättävä stoikiometrisessa suhteessa kalsiumiin nähden eli jokaista kalsiumionia kohden on oltava yksi ligandimolekyylillä. Tarvittavan määrän suuruuden vuoksi kelatoivan yhdisteen käyttö saostumien estäjänä on kallista. [1, s. 34]

Yksi yleisimmin käytetyistä kelatoivista yhdisteistä on etyleenidiamiinitetraetikkahap-

po (EDTA). Granholmin ym. tutkimus [83] eri sulfaattiselulaatujen kelatoinnista osoittaa, että EDTA muodostaa kelaatteja useiden eri metallien kanssa ja että kelatointi EDTA:lla riippuu hyvin paljon sellun pH:sta. Tutkimuksen perusteella esimerkiksi pH:ssa 5 EDTA:n vaikutuksesta vapaiden natrium-ionien konsentraatio sellussa pienenee huomattavasti enemmän verrattuna kalsium-ionien konsentraation pienenemiseen. EDTA ei siis ole selektiivinen metallien suhteen.

Hultmanin ym. tekemässä tutkimuksessa [68] sulfittitehtaan saostumisongelman aiheutti pääasiassa kalsiumoksalaatti. Koska oksalaatin määrä sulfittikeiton jäteliemessä on huomattavasti pienempi kuin kalsiumin, liuksesta kompleksoitiin oksalaatti-ionit kalsium-ionien sijaan. Oksalaatti-ionit $C_2O_4^{2-}$ muodostavat vahvan vesiliukoisen kompleksin Al^{3+} -ionien kanssa. Tutkimuksessa alumiinisulfaatin $Al_2(SO_4)_3$ lisäys laihalipeään piti tehtaan haihduttamon puhtaana kalsiumoksalaattisaostumista, mutta johti alumiinisaostumiin muualla kemikaalikierrrossa. Vaikka näin saadaan estettyä kalsiumoksalaatin saostuminen, kalsium on yhä vapaa saostumaan muiden anionien kanssa, jolloin muut kalsiumsuolat voivat aiheuttaa saostumisongelmia.

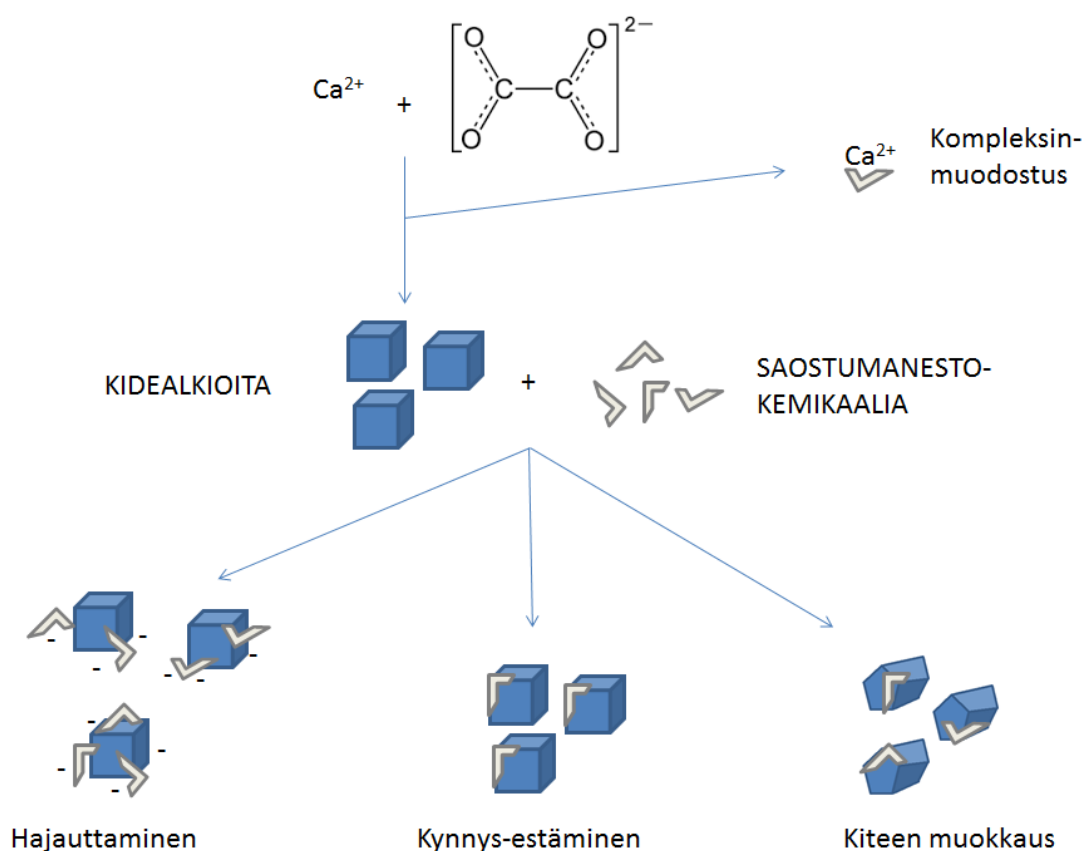
Kynnys-estämisen tarkoitus on sama kuin kompleksinmuodostuksen: kalsium-ionien sitominen siten, etteivät ne pääse muodostamaan saostuman kidealkioita tai kidealkoiden kasvun estäminen. Kompleksinmuodostajista poiketen kynnys-estämismekanismilla toimivaa kemikaalia, eli kynnysinhibiittoria, ei kuitenkaan tarvita stoikiometrisessä suhteessa. Siksi se on kompleksinmuodostajia taloudellisempi vaihtoehto. Tavallisesti kynnysinhibiittorit ovat anionisia polymeereja, jotka keräävät ympärilleen useita positiivisia ioneja ja estävät siten niiden yhdistymisen toisten anionien kanssa saostuvaksi yhdisteeksi. Saostuvien yhdisteiden ionipareja voi tällaisten kemikaalien läsnä ollessa olla liuoksessa paljon yli niiden liukoisuuden, saostuman kuitenkin muodostumatta. Muita tyypillisiä kynnysinhibiittoreita ovat polyfosfaatit ja orgaaniset fosfonaatit. [78]

Jos kidealkoiden muodostumista ei saada estettyä täysin kynnysinhibiittoreilla, voidaan saostuman kasvua kuitenkin hallita. **Kiteen muokkaus** -mekanismilla toimivat kemikaalit rakentuvat suolan kiderakenteen sisään ja estävät sen kasvun jatkumisen tai heikentävät saostuman rakennetta. Kemikaalin ansiosta saostuma ei ole yhtä tiivistä ja kovaa kuin se ilman sitä olisi. Siten saostuma saattaa hajota tai irrota pinnasta itsestään ja on myös helpompi pestä pois. Erityisen tehokkaita kiteenmuokkaajia ovat hyvin anioniset pienmoolimassaiset polymeerit. Tarkoitukseen käytetään esimerkiksi polyfosfonaatteja ja polyakrylaatteja sekä ligniini johdannaisia. [44][78]

Toinen mekanismi jo syntyneiden kiteiden saostuman kasvun hallintaan on kiteiden

hajauttaminen liuokseen. Ns. dispersanteilla vaikutetaan kidehiukkasten keskinäisiin attraktiovoimiin sekä voimiin hiukkasten ja pintojen välillä. Useimmiten dispersantit sisältävät suuren varaustiheyden omaavia pienmoolimassaisia polyelektrolyyttejä. Ne adsorboituvat kiteiden pintaan lisäten niiden negatiivista pintavarausta ja siten kiteiden välisiä repulsiivoimia. [44][78]

Monet perinteiset saostumanestokemikaalit sisältävät fosforia ja ovat siten ympäristölle haitallisia jätevesissä. Ympäristöystävällisempien kemikaalien etsiminen on yhä käynnissä. Esimerkiksi humushapon on tutkimuksissa todettu toimivan synteettisten anionisten polyelektrolyyttien tapaan kalsiumkarbonaattisaostuman estäjänä. [84]



Kuva 12. Saostumanestokemikaalien toimintamekanismit.

Kompleksimuodostuksella estetään kidealkioiden syntyminen, hajauttamisella aiheutetaan kidealkioiden välille hylkimisvoimia, kynnys-estämisellä kidealkion kasvun paikat peitetään ja kiteen muokkauksella tehdään kidealkioiden rakenteesta heikompi.

4.6.2 Saostumisen seuranta

Haihduuttimien pesujen ja saostumanestokemikaalien annostelun optimoinnissa on avuksi, jos saostuman syntyminen pystytään havaitsemaan mahdollisimman ajoissa. Varsinaista saostumaa ei pysty haihduttimien sisällä näkemään niitä pysäyttämättä ja avaamatta. Saostuman kertyminen havaitaan välillisesti muiden suureiden avulla. Heinolan flutingtehtaan haihduttamalla saostuman kertyminen havaitaan haihduttimien höyrynkulutuksen alenemana ja haihdutustehon heikkenemisenä pesuvälillä. Lisäksi haihduttimien lipeän kierrätyspumppujen virta nousee, sillä saostuma haihduttimien välisissä putkissa vaikeuttaa lipeän kulkua. Kyseisiin suuriin vaikuttavia tekijöitä on kuitenkin useita ja muutosten syy ei välttämättä ole saostuma. Vähäisempää saostumaa tai sen kertymisen alkua ei näin pystytä havaitsemaan.

Saostuman kertymisen seurantaan on kehitetty myös varsinaisia mittalaitteita, joiden mittaaman saostuman kertymisen perusteella lipeän joukkoon annostellaan saostumanestokemikaalia. Eräessä patentoidussa menetelmässä saostuman synty havaitaan anturin mittaaman lämmönjohtavuuden muutoksena. Toisessa suomalaisen yrityksen kaupallistamassa menetelmässä putken osaksi asennettavan mittalaitteen sisäpintaan kertyvän saostuman sähkönjohtavuus mitataan useasta eri kohdasta koko putken ympärykseltä. Kiinteä saostuma johtaa sähköä eri tavalla kuin nestemäinen virtaava lipeä. Mittausten perusteella tietokoneohjelma muodostaa tomografian tapaan viipalekuvan putken poikkeileikkauksesta. Näin voidaan saada likimääräinen kuva kertyneen saostuman paksuudesta. Toisaalta tällainen anturi on asennettava nimenomaan putkeen esimerkiksi haihduttimien välille. Haihduttimien lämmönvaihtopinnoille kertyvän saostuman seuraamiseen se ei sovellu. [85][86]

4.6.3 Huolellinen kuorinta

Laihalipeän sisältämä ja saostumat aiheuttava kalsium on pääasiassa peräisin puuraaka-aineksesta. Puun kuoressa kalsiumin osuus on paljon suurempi kuin runkopuussa (ks. kappale 2.2.4). Puun tehokas ja huolellinen kuoriminen ennen keittoa on siten tärkeä saostumien hallinnan menetelmä, jotta kalsiumin määrä massassa pysyy hallinnassa. Suuri osa massan sisältämästä kalsiumista liukenee keitossa ja pesussa laihalipeään. [79]

4.6.4 Kalsiumin poisto hakkeesta

Huolellisella kuorinnalla saadaan minimoitua kuoresta keittoon ja laihalipeään päätyvä kalsiumin määrä, mutta varsinainen runkopuu sisältää silti tarpeeksi kalsiumia aiheuttaakseen ongelmia saostumien muodossa. Kalsium ja muut metalli-ionit aiheuttavat saostumien lisäksi paperiteollisuudessa soodakattilan korroosiota ja tukkeutumista, massan laatuhäiriöitä sekä vahinkoa valkaisuprosesseille. Tutkimusta onkin tehty ylipäänsä metalli-ionien poistamisesta hakkeesta ennen keittoa. [87]

Yksi tutkituista menetelmistä on metalli-ionien liuotus vesiliuokseen kohotetussa lämpötilassa ja paineessa. Ennen liuotusta menetelmässä hake käsitellään epäorgaanisella hapolla pH-arvoon 2,5–3,5. Laboratorio- sekä tehdasmittakaavaiset kokeet ovat osoittaneet tämän patentoidunkin menetelmän poistavan jopa 50 % hakkeen sisältämästä kalsiumista. Ennen sulfaattikeittoa tehty hapan liuotus myös edisti koivupuun delignifioitumista keitossa. [88–90] Keskuslaboratorion haihdutinsaostumatutkimuksen arvioissa tällaista ns. hakemunuaista pidettiin kalliina ratkaisuna [79, s. 95].

Toinen tutkittu ja patentoitu menetelmä kalsiumin poistoon hakkeesta on kelatoivan yhdisteen lisäys hakkeeseen happaman vesihöyryn mukana eräkeiton alkuvaiheessa tai erillisessä astiassa. [91] Myös hakemaisempaan massaan lisättynä kelaatinmuodostajille pätevät samat periaatteet, jotka edellä saostumanestokemikaalien yhteydessä todettiin.

4.6.5 Ioninvaihto

Häärä ym. mainitsevat artikkelissaan [78] joidenkin tehtaiden käyttävän ioninvaihtosysteemejä saostumien hallintaan. Prosessiveden sisältämät vapaat Ca^{2+} -ionit voidaan vaihtaa esimerkiksi Na^+ - tai H^+ -ioneiksi, kun prosessivesi lasketaan isohuokoisen kationinvaihtohartsin läpi. Hartsirakeet ovat muovipolymeerejä, joihin on kationinvaihdon tapauksessa kiinnitetty pysyvästi negatiivisia ioneja (esim. SO_3^{2-}). Jokaista pysyvää negatiivista varauksista kohden hartsissa on liikkuva positiivisesti varautunut ioni (esim. Na^+). Veden kationit vaihtuvat ioninvaihdossa hartsin kationien tilalle, jos hartsin affiniteetti on veden kationia kohtaan suurempi kuin hartsin liikkuvaa ioniä kohtaan. Siten esimerkiksi veden Mg^{2+} - ja Ca^{2+} -ionit vaihtuvat Na^+ - tai H^+ -ioneiksi. Hartsin varaus pysyy neutraalina. Siksi esimerkiksi yhtä hartsiin jäävää Ca^{2+} -ionia kohden hartsista irtoaa kaksi Na^+ -ionia. [92]

Ioninvaihto toimii hyvin pienille määrille vaihdettavia ioneja. Hartsilla on vain tietty kapasiteetti ioneja vaihdettavaksi. Kaikkien ionien vaihduttua hartsia täytyy elvyttää tai

vaihtaa. Jos ioneja on paljon, ioninvaihtosykli jää hyvin lyhyeksi ja hartsin elvytys tai vaihto on tehtävä usein, mikä ei ole taloudellisesti kannattavaa. [92]

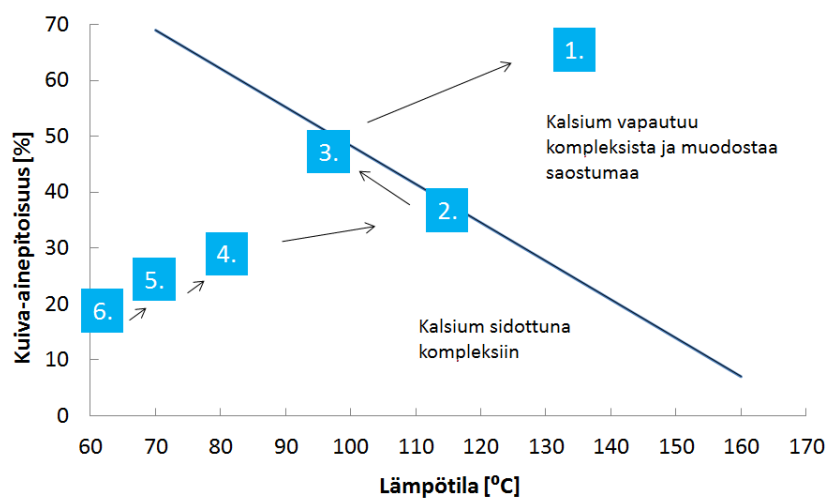
Tehtaan laihalipeässä on paljon kiintoainetta verrattuna normaalisti ioninvaihdolla puhdistettaviin vesiin, minkä vuoksi ioninvaihto ei ole toimiva menetelmä laihalipeän kalsiumin poistamiseksi. Ioninvaihdossa veden kiintoainepitoisuus pitäisi olla alle 4 mg/l ja liuenneiden suolojen kokonaispitoisuus alle 1–2 g/l [93, s. 32]. Myös puhdistuksen tarpeessa olevan laihalipeän määrä sekä kalsiumin määrä siinä johtaisivat hyvin lyhyeen ioninvaihtosykliin ja hartsin uusiminen aiheuttaisi suuria kustannuksia. Houkuttelevaa erityisesti kalsiumin vaihtamisessa natriumiksi olisi, että sillä saataisiin kalsiumin poistamisesta saatavan hyödyn lisäksi natriumia kiertoon täydennyskemikaalina.

Thibodeaun ym. tutkimuksessa [94] liuenneella ja kolloidisella aineella sekä hienoaineella ei kuitenkaan ollut merkittävää vaikutusta ioninvaihtoon perustuvaan kalsiumin poistoon paperikoneen kiertovedestä. Heidän tutkimassaan menetelmässä kiertoveteen lisättiin synteettistä tyyppin Na-4A zeoliittia, jota käytettäessä liuoksen kalsium-ionit korvataan natrium-ioneilla. Tutkimukseen zeoliitin toimittaneen tahon mukaan kyseisen zeoliitin kalsium-ioninvaihtokapasiteetti on 270-300 mg CaCO_3/g zeoliittia. Siten teoreettisesti laihalipeän tapauksessa kyseisen zeoliitin annosteluksi riittäisi alle 1 g zeoliittia/1 litra laihalipeää.

4.6.6 Haihdutinsarjan järjestyksen vaihtaminen

Sulfaattikeiton laihamustalipeän haihdutusta koskevassa patentoidussa menetelmässä lipeän virtausta haihdutinyksiköstä toiseen muutetaan siten, että se kohtaa korkeamman lämpötilan alhaisemmassa kuiva-ainepitoisuudessa ja palautetaan sitten alempaan lämpötilaan ennen viimeistä yksikköä (ks. kuva 13). Tavallisesti sekä lämpötila että kuiva-ainepitoisuus kasvavat lipeän virratessa haihduttimesta toiseen. Tällöin haihdutin nro 2 on tummansinisen viivan yläpuolella. Menetelmä perustuu oletukselle, että kalsium pysyy sidottuna puuperäisiin aineisiin alle 120 °C:n lämpötilassa. Siten kalsiumkarbonaatin saostumisen aiheuttaa tietty lämpötila yhdistettynä tiettyyn lipeän kuiva-ainepitoisuuteen. Kyseisen kaltaisella järjestelyllä tavoitteena on rajoittaa saostuma vain yhteen haihdutinyksikköön. Menetelmässä oletetaan myös, että viimeiseen haihdutinyksikköön syntyvä saostuma ei olisi niukkaliukoista kalsiumkarbonaattia, vaan korkeasta kuiva-ainepitoisuudesta johtuen burkeiittia eli natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin kaksoissuolaa. [95]

Menetelmä ei sellaisenaan sovi käytettäväksi Heinolan flutingtehtaan haihduttamon saostumien muodostumista vastaan. Menetelmän oletuksista poiketen kalsium-ionit eivät



Kuva 13. Havainnekuva patentoidun menetelmän mukaisesta lipeän kulusta kuusivaiheisessa haihduttamossa. Tummansinisellä viivalla osoitetaan sellaiset kuiva-ainepitoisuuden ja lämpötilan yhdistelmät, joissa kalsiumkarbonaatin saostumisen lipeästä oletetaan alkavan. [95]

selvästi flutingtehtaan laihalipeässä pysy sidottuina komplekseihin alle 120 °C:n lämpötiloissa. Flutingtehtaalla saostumia esiintyy myös matalammissa lämpötiloissa toimivissa haihduttimissa ja saostuvia suoloja on useita. Korkeassakin kuiva-aineessa syntyvä saostuma koostuu niukkaliukoisista kalsiumsuoloista, joten haihduttimien lämpötilan laskulla tuskin saavutettaisiin hyötyjä saostumien suhteen.

4.6.7 Lipeän lämpökäsittely

Teollisessa mittakaavassa sulfaattiselutehtailla jo jonkin aikaa käytössä ollut menetelmä on lipeän lämpökäsittely eli ns. kalsiumin deaktivointi ennen syöttämistä haihduttamoon. Deaktivointireaktorissa lipeä lämmitetään yli 100 °C:seen, jolloin kalsium vapautuu komplekseista ja sulfaattitehtaan tapauksessa saostuu kalsiumkarbonaattikiteiksi. Lämpökäsittelyn tehoa voidaan parantaa syöttämällä lipeän joukkoon kalsiumkarbonaattikiteitä ns. siemeniksi kiteiden kasvulle lipeästä. Tällöin vältetään spontaaniin kidealkioiden syntymiseen tarvittavan aktivaatioenergian ylittäminen. Lämmitys tehdään suoraan höyryllä, jottei saostumaa syntyisi lämmönvaihtopinnoille, vaan yksinomaan kiteiksi lipeään. Lämpökäsittelyssä saostuvien kiteiden oletetaan pysyvän lipeässä kertymättä pinnoille. Tämä edellyttää lipeän virtausta tai sekoitusta. Siksi lämpökäsittelyä ei kannata tehdä ennen suuria säiliöitä. [79, s. 75, 81]

Menetelmän soveltuvuutta NSSC-lipeän kalsiumin deaktivointiin on vaikea teoreettisella tasolla arvioida. NSSC-lipeän tapauksessa ei saostu kalsiumkarbonaattia, mutta samankaltaisen liukoisuuden lämpötilariippuvuuden omaavat kalsiumsulfiitti ja -sulfaatti voisivat saostua tällaisessa lämpökäsittelyssä. Edes kalsiumkarbonaattikiteiden lisäys ei varmaankaan saisi NSSC-lipeän sisältämää kalsiumia saostumaan kalsiumkarbonaatiksi, sillä NSSC-lipeän pH on niin matala, että karbonaatti ei ole liuoksessa karbonaattimuodossa. Yli 100 °C:n lämpökäsittelyä on vaikea kokeilla laboratoriossa ja deaktivointireaktori on kallis investointi, varsinkin jos se ei toimi halutunlaisesti.

4.6.8 Haihduttimien ultraäänipesu

Ultraäänipesu on tunnettu menetelmä pienten ja herkkien kappaleiden tapauksessa. Viime vuosina siitä on kehitetty isompi teollisen mittakaavan menetelmä, joka soveltuu esimerkiksi lämmönvaihtopintojen jatkuvatoimiseen saostuman kertymisen hallintaan. Pinnan pesu perustuu ultraäänen synnyttämiin kavitaatiokupliin, jotka hajoavat aiheuttaen kerrostumaa irrottavia paineaaltoja. [96] [97]

Erästä ultraäänipesun kaupallista sovellusta kokeiltiin Heinolan flutingtehtaalla kaukolämmönvaihtimeen liittyvissä likaantumisongelmissa. Hörypuolella ultraäänilaitte todettiin kuitenkin tehottomaksi. Kaasussa ääni vaimenee nopeammin kuin nesteessä. Laitte voisikin toimia paremmin haihduttimissa, joissa saostumia aiheuttaa nestemäisessä muodossa oleva lipeä.

5 Menetelmät ja aineisto

5.1 Hapetus-pelkistyspotentiaalia mittaavat anturit

Liqum Chena –monitorointipalvelu on uusi tapa valvoa nesteiden ja massojen laatua ja niissä tapahtuvia kemiallisia laatumuutoksia. Mittausmenetelmä perustuu Liqum Early Warning LEW-100 –monisensori mittausteknologiaan, jossa virtauskennon läpi virtaavan liuoksen kemiallista tilaa tarkastellaan seitsemällä erilaisella hapetus-pelkistyspotentiaalia mittaavalla elektrodiparilla (ks. kappale 3.1.5). Näin ollen online-mittauksesta saadaan signaalin jännitemuutoksina tietoa liuoksen aineiden hapetusasteiden ja konsentraatioiden muutoksista. Anturin mittaamissa signaaleissa voidaan nähdä nesteen kemiallisessa tilassa tapahtuvia laatu- ja ainemäärämuutoksia. Jatkossa LEW-100 -monisensoreita kutsutaan lyhyemmän ilmaisutavan vuoksi redox-antureiksi ja niiden mittaamia hapetus-pelkistyspotentiaaleja redox-signaaleiksi. [98]

Heinolan flutingtehtaan kaksi redox-anturia asennettiin paikalleen kesäkuussa 2015. Antureista ensimmäinen asetettiin mittaamaan perälaatikkoon menevää massaa ja toinen pesemöltä haihduttamolle lähtevää laihalipeää. Antureista saadaan kunkin elektrodiparin mittaamat signaalit kerran minuutissa. Tämän työn puitteissa tarkastellaan aineistoa mittausten aloittamisesta 18.6.2015 huhtikuun 2016 loppuun.

Liqum Oy:n tiedonannossa anturista saatavat signaalit on nimetty kanaviksi 0–6 sekä värikoodein numerojärjestyksessä keltainen, vihreä, punainen, oranssi, sininen, valkoinen ja musta. Signaalien absoluuttiset arvot ovat suhteessa referenssielektrodin potentiaaliin liuoksessa, eivätkä siten ole verrattavissa kirjallisuudesta löytyviin standardivetyelektrodin nollapotentiaaliin suhteutettuihin arvoihin. Eri materiaalista valmistetut elektrodit hapettuvat tai pelkistyvät liuoksessa, jolloin mittaamalla liuoksen hapetus-pelkistyspotentiaalia useammalla eri elektrodilla saadaan tietoa mahdollisimman monen aineen vaikutuksesta liuokseen. Liqumin kokeisiin ja käytännön havaintoihin perustuen kuhunkin signaaliin vaikuttavat tyypilliset aineryhmät on esitetty taulukossa 1. [98]

Anturin signaalit on Liqum Oy:n toimesta myös yhdistetty prosessitilannetta kuvaavaksi nesteen laatuindeksiksi, jonka laskenta perustuu neuroverkkoihin [4]. Indeksien arvo 100 on asetettu vastaamaan hyvää prosessitilannetta, jolloin vaihtelut signaaleissa ovat

Taulukko 1. *LEW-100 -monisensorin kanavien värikoodit ja tyypilliset kanavan signaaliin vaikuttavat aineryhmät. [98]*

Kanava	Värikoodi	Tyypilliset aineryhmät
CH0	keltainen	typpiyhdisteet, tiosulfaatti, syanidi, halogenidit
CH1	vihreä	sulfidi, tiosulfaatti
CH2	punainen	orgaaniset yhdisteet, fosfaatti, kloridi
CH3	oranssi	sulfaatti, kloridi, humushappo
CH4	sininen	fosfaatti, typpiyhdisteet
CH5	valkoinen	sulfaatti, happi, karbonaatti, fosforiyhdisteet
CH6	musta	typpiyhdisteet, fosforiyhdisteet

mahdollisimman vähäisiä ja tilanne edustaa optimaalista prosessikemian tilaa. Indeksien laskiessa asetetun hälytysrajan alle Liqum Oy:n järjestelmä lähettää automaattisesti hälytyksen sähköpostitse.

Tässä työssä tarkasteltiin muutoksia redox-anturien signaaleissa ja pyrittiin muuhun prosessitietoon niitä vertaamalla selvittämään vaihteluiden syitä ja seurauksia. Usein vaihtelut perälaatikon kemiallisessa tilassa johtavat saostumiin tai muihin häiriöihin rainanmuodostuksessa, jolloin seurauksena voi olla ratakatko. Selvittämällä ja poistamalla vaihteluita aiheuttavat tekijät voidaan siten mahdollisesti vähentää niistä aiheutuvia katkoja.

5.2 Anturien signaalien analysoinnin menetelmät

Redox-antureista saatujen signaalien tarkasteluun sekä muuhun prosessitietoon vertailuun käytettiin Savcor Wedge -prosessianalyysijärjestelmän versiota 8.1.4. Keskuslaboratorion paperinvalmistusprosessien analysointiin kehittämä ohjelmistotyökalu Wedge helpottaa suuren mittaustietomäärän tarkastelua ja vertailua eri aikaväleillä. Wedgeen on sisäänrakennettu matemaattisia ja tilastollisia työkaluja, joita hyödynnetään myös tässä työssä. [99] [100] Analyysia varten anturien mittaama tieto ladattiin csv-tiedostona Liqum Oy:n verkkopalvelusta ja tuotiin laskentataulukosta Wedgeen, jonne muu prosessimittaustieto tehtaalla siirtyy automaattisesti.

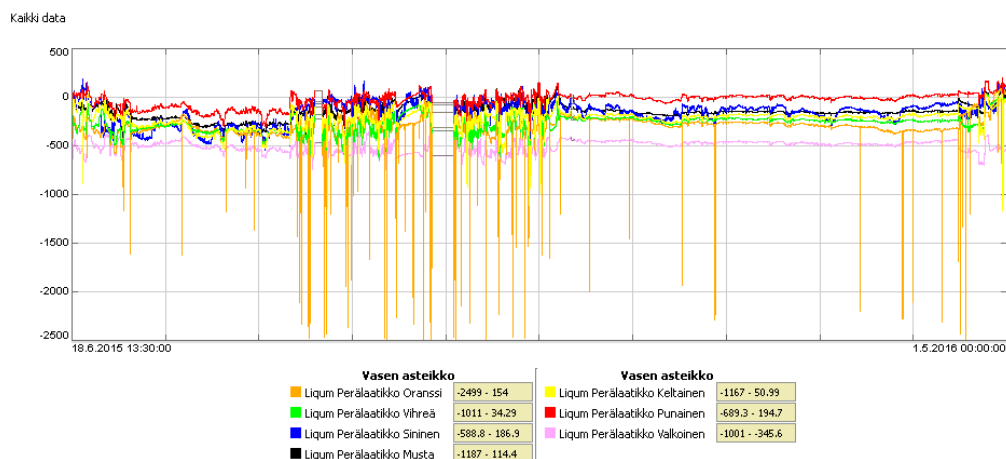
Perälaatikon redox-anturin kanavien 0, 1, 2, 5 ja 6 signaalit korreloivat niin hyvin toistensa kanssa (vrt. liitteen B kuva B.1), että analyysin tuloksia käsiteltäessä kuvissa riittää useimmiten esittää vain niistä yhden kuvaaja.

5.2.1 Mittaustiedon karsinta

Redox-anturien signaalien tarkastelun tavoitteena oli löytää signaalien vaihteluiden aiheuttajia sekä mahdollisia seurauksia. Seisokin aikaan virtaus perälaatikon anturin läpi katkesi ja signaaleissa voitiin nähdä suuriakin vaihteluita, jotka eivät kuitenkaan kuvastaneet todellista prosessin tilaa. Samoin laihalipeän anturissa massatehtaan seisokit pysäyttivät läpivirtauksen. Siksi seisokkien aikaiset signaalien vaihtelut jätettiin analyysissa huomiotta.

Kuvassa 14 on esitetty perälaatikkomassasta mitatut hapetus-pelkistyspotentiaalit työn tarkastelujaksolla heinäkuusta 2015 huhtikuuhun 2016. Kuvasta voidaan havaita, että prosessin kemiallisessa tilassa oli marraskuun loppuun saakka runsaasti vaihteluita. Siksi yksittäisten signaalien muutosajankohtien syy-seuraussuhteiden tarkastelussa keskityttiin tätä tasaisempaan ajanjaksoon joulukuusta huhtikuuhun.

Laihalipeän anturin tapauksessa tarkasteltava mittaustieto oli ajanjaksoilta 18.6.–27.11.2015 ja 18.12.2015–10.1.2016. Marraskuun lopussa anturin letkut vaihdettiin kemikaaleja kestäväksi, mikä aiheutti katkoksen mittaukseen. Tammikuussa havaittiin anturin materiaalissa kulumista ja se lähetettiin valmistajalle huollettavaksi.

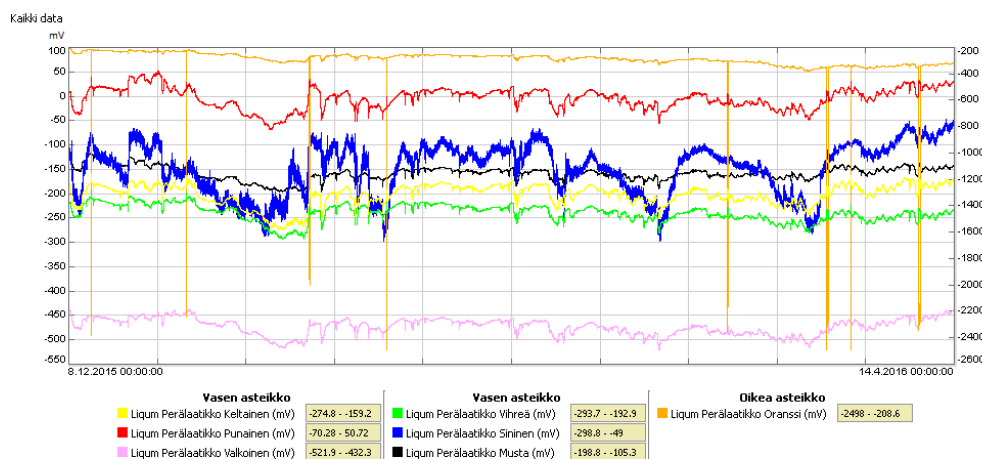


Kuva 14. Perälaatikon redox-anturin signaalit kesäkuusta 2015 huhtikuuhun 2016.

5.2.2 Tarkasteltavien muutosajankohtien valinta

Edeltävien havaintojen perusteella rajoitettiin tarkempi kartonkikoneen märkäpään kemiallista tilaa koskeva analyysi aikavälille 8.12.2015–13.4.2016. Kun verrataan kuvan 15 signaaleja samaan aikaväliin kuvassa 14, havaitaan, että vaikka signaalit olivat tasaantuneet syksyn jälkeen, vaihteluita oli silti runsaasti. Kysymys oli asteikon oikeasta asettelusta ja merkittävän vaihtelun suuruuden määrittelystä.

Merkittävien tai muuten tarkastelun arvoisten vaihteluiden erottamiseksi katkojen ja seisokkien aiheuttamien signaalivaihteluiden joukosta tehtiin Wedgen laskennallisilla mitauksilla indikaattori, joka sai arvon 1, kun tunnin liukuva keskiarvo muutosnopeudesta



Kuva 15. Perälaatikon redox-anturin signaalit 8.12.2015–13.4.2016.

jossakin redox-anturin signaalissa oli yli 10 mV/h pois lukien oranssi ja sininen signaali sekä katko- ja seisokkiajat. Katkoissa oli selvää, että signaaleissa tapahtui muutoksia kun koneelle otettiin uutta vettä ja massaan syötettiin paljon hylkyä. Tapa, jolla signaaleja käsiteltiin indikaattorin luomiseksi on esitetty liitteessä A. Muutosnopeuden rajaksi valittiin 10 mV/h, sillä sen suuruiset muutokset erottuivat silmännähdessä signaaleja viikkotasolla tarkastelemalla. Samansuuruinen muutos pH-mittarin mittaamassa jännitteessä tarkoittaisi noin 0,2:n suuruista muutosta pH:ssa (ks. kappale 3.1.2). Redox-anturin kanavat 3 ja 4 eli oranssi ja sininen signaali jätettiin indikaattorista pois niiden ajoittaisen jaksollisen luonteen vuoksi. Indikaattorin avulla saatiin ajalta 8.12.2015–13.4.2016 tarkasteltavaksi 43 ajankohtaa.

Indikaattorin avulla saatuja ajankohtia tarkasteltiin tapauskohtaisesti Savcor Wedge -prosessianalysijärjestelmällä. Redox-anturin hapetus-pelkistyspotentiaaleja verrattiin muihin prosessimittauksiin ja signaalien vaihteluiden syitä ja seurauksia pyrittiin selvittämään ottaen huomioon muu prosessituntemus.

5.3 Keittoliuoksen saostaminen laboratoriossa

Kirjallisuustutkimuksen seurauksena kappaleen 4.5.2 lopussa todettiin, että keittoliuoksen lämpötilaa tai pH:ta madaltamalla voitaisiin saada karbonaatti bikarbonaattimuotoon ja siten estää kalsiumkarbonaattisaostuman syntyminen. Liukoisuutta koskevat luvut kirjallisuudessa koskevat kuitenkin kalsiumkarbonaatin liukenemistä puhtaaseen veteen. Juuri Heinolan flutingtehtaan keittoliuokselle ominaiset saostuman syntymisen kannalta kriittiset lämpötilan ja pH:n arvot päätettiin selvittää laboratorioskokeilla.

Kokeissa keittoliuosnäytteitä kuumennettiin keittolevyllä vetokaapissa. Keittoliuosnäytettä ja sen lämpötilaa seurattiin kokeissa kuumennuksen aikana jatkuvasti ja saostuman syntyminen dokumentoitiin valokuvin. Näytteitä otettiin ja kokeet suoritettiin kolmena eri kertana. Kokeiden suoritus on kuvailtu tarkemmin liitteessä C ja tulokset alaluvussa 6.4.

6 Tulokset ja havainnot

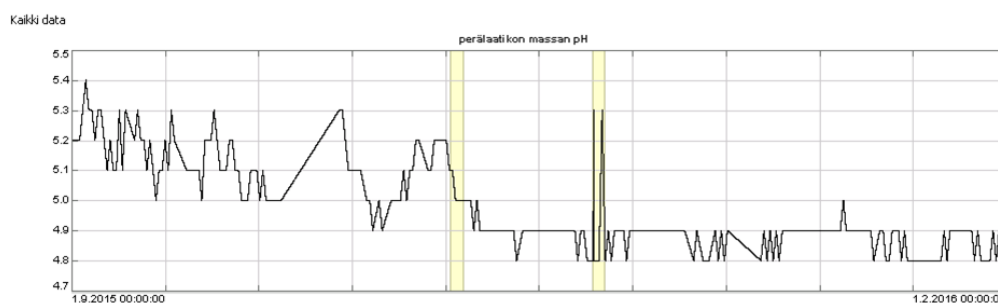
6.1 Perälaatikon redox-signaalit

Tässä alaluvussa esitetään tulokset perälaatikon hapetus-pelkistyspotentiaaleja mitanneen redox-anturin signaalien analyysistä verrattuna muuhun prosessitietoon.

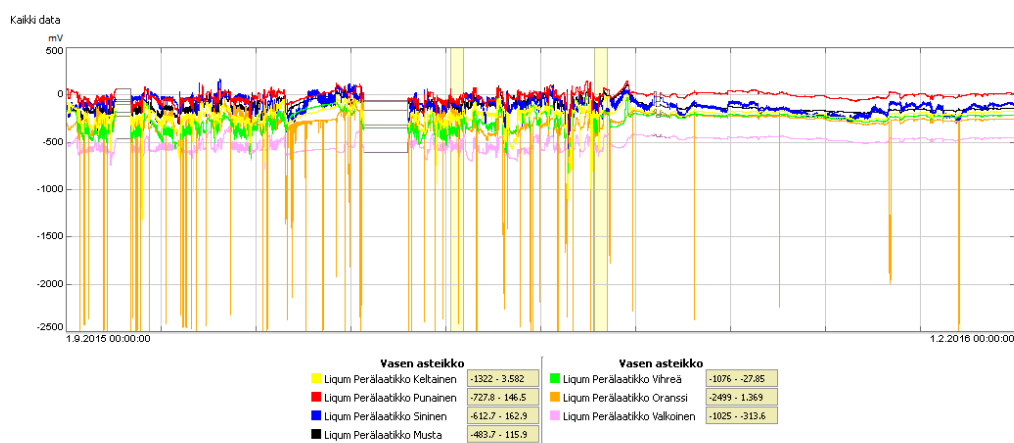
6.1.1 CLC-lisämässän vaikutus perälaatikon kemiaan

Laboratoriomittauksista havaittiin, että pH oli laskenut sekä tasaantunut kartonkikoneen perälaatikossa syksyn 2015 aikana. Perälaatikon pH:n vaihteluiden lähteeksi pääteltiin CLC-lisämässän käyttö, josta luovuttiin kuvien 16 ja 17 keltaisella merkittynä aikana 2.11.2015. Aiemmin laboratoriossa mitattu perälaatikon pH vaihteli jopa välillä 5,0–5,9, mutta CLC:n käytön lopettamisen jälkeen perälaatikon pH on ollut laboratoriomittauksissa jatkuvasti tasolla 4,8–5,0. Mittauksissa CLC:n pH oli ollut noin 6 ja vaihteli runsaasti. Tosin kuvasta 16 voidaan havaita, että jokin on vielä aiheuttanut pH:n vaihteluita myöhemmin marraskuun lopussa.

Redox-signaaleissa nähtävä merkittävä tasoittuminen marras-joulukuun vaihteessa (kuva 17) onkin yhtenevä samalta ajalta olevan perälaatikon pH:n laboratoriomittausten trendin (kuva 16) kanssa. Aaltopahvitehtaiden leikkuutähteestä valmistettu CLC-lisämässä ja sen koostumuksen vaihtelut aiheuttivat vaihtelut perälaatikon kemiallisessa tilassa.



Kuva 16. *Perälaatikon pH:n käsimitaus syyskuun 2015 alusta tammikuun 2016 loppuun. Ensimmäinen keltainen merkintä koskee CLC-lisämässän käytön lopettamista ja toinen piikkejä pH:ssa.*



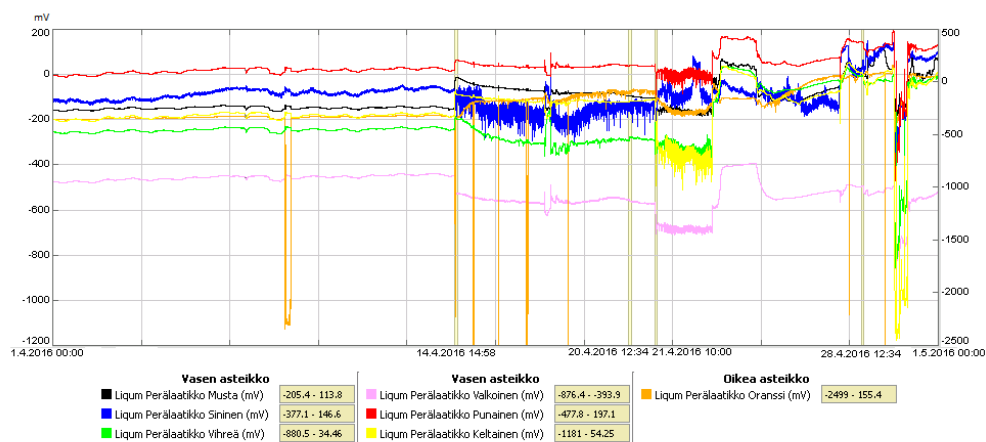
Kuva 17. Perälaatikon hapetus-pelkistyspotentiaalit syyskuun 2015 alusta tammikuun 2016 loppuun. Ensimmäinen keltainen merkintä koskee CLC-lisämäärän käytön lopettamista ja toinen piikkejä pH:ssa.

6.1.2 Läpivirtauksen säätö vaihteluiden syynä

Huhtikuussa havaittiin edellistä vastaavanlainen käyttäytymisen muutos redox-anturin signaaleissa. Kuvasta 18 nähdään, että sininen signaali alkoi värähdellä voimakkaasti, oranssin signaalin piikkejä alkoi esiintyä tiheämmin ja kaikissa signaaleissa havaittiin tason muutos 14.4.2016 klo 14.58. Tälle ei prosessitiedosta tai kirjauksista löytynyt selkeää syytä. Myöhemmin kuitenkin havaittiin, että anturille tulevan massan virtausta rajoittava venttiili oli täysin avoinna ja putkessa oli tuntuvasti liian suuri paine.

Anturin käyttö- ja asennusohjeen mukaan virtaus anturin läpi on oltava 2–10 l/min [101]. Kesäkuussa anturin asennuksen yhteydessä virtaus oli säädetty ohjeen mukaiseksi. Sopivaa virtausta vastaava käsiventtiilin asennon merkintä oli kuitenkin lähistöllä olleen vuodon vuoksi peittyneen putkesta. Virtausta säädettiin pienemmälle 20.4. klo 12.34 ja 21.4. klo 10.00 sekä lopulta merkintäkohdan puhdistuksen jälkeen 28.4. klo 11.03. Viimeisen virtauksen säädön jälkeen signaalit tasoittuivat, lukuun ottamatta pudotusta 29.4. klo 12.20–23.06.

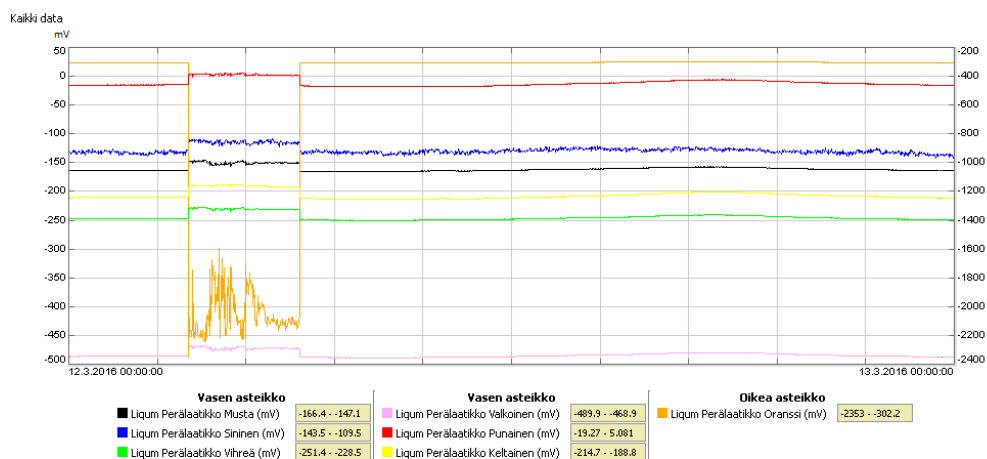
On todennäköistä, että 14.4. klo 14.58 venttiilin kahvaa oli vahingossa säädetty samalla alueella olleiden korjaustöiden yhteydessä, mikä aiheutti muutoksen signaalien käyttäytymisessä. Suuri virtaus anturin läpi aiheuttaa kohinaa, joka näkyy herkän laitteen mittauksissa.



Kuva 18. Perälaatikon hapetus-pelkistyspotentiaalit huhtikuussa 2016.

6.1.3 Oranssin, kanavan kolme signaalin piikit

Kuvan 17 kaltaisessa yleissilmäyksessä redox-anturin signaaleista huomattavimmat vaihtelut ovat oranssissa signaalissa. Liqum Oy:n tiedonannon mukaan tyypilliset oranssiin signaaliin vaikuttavat aineryhmät ovat sulfaatti, kloridi ja humushappo [98]. Useimmiten oranssi signaali on tasolla -400 – -200 mV ja vaihtelut vuorokauden aikana ovat muutamien kymmenien millivolttien suuruusluokkaa. Ajoittain signaali kuitenkin putosi tasolle noin -2000 mV. Kuvassa 19 on tyypillinen tällainen tilanne maaliskuulta. Kaikkien elektrodien mitaamat signaalit muuttivat samanaikaisesti tasoaan ja palasivat keskenään samanaikaisesti tilannetta edeltäneelle tasolle. Muuhun prosessitietoon vertaamalla ei löydetty syytä tai säännönmukaisuutta signaalien äkilliselle muuttumiselle. Muutosten äkillisyys ja palaaminen edeltävälle tasolle viittasivatkin siihen, että kyseessä oli esimerkiksi anturin toiminnan häiriö tai jokin vieras massan ainesosa.

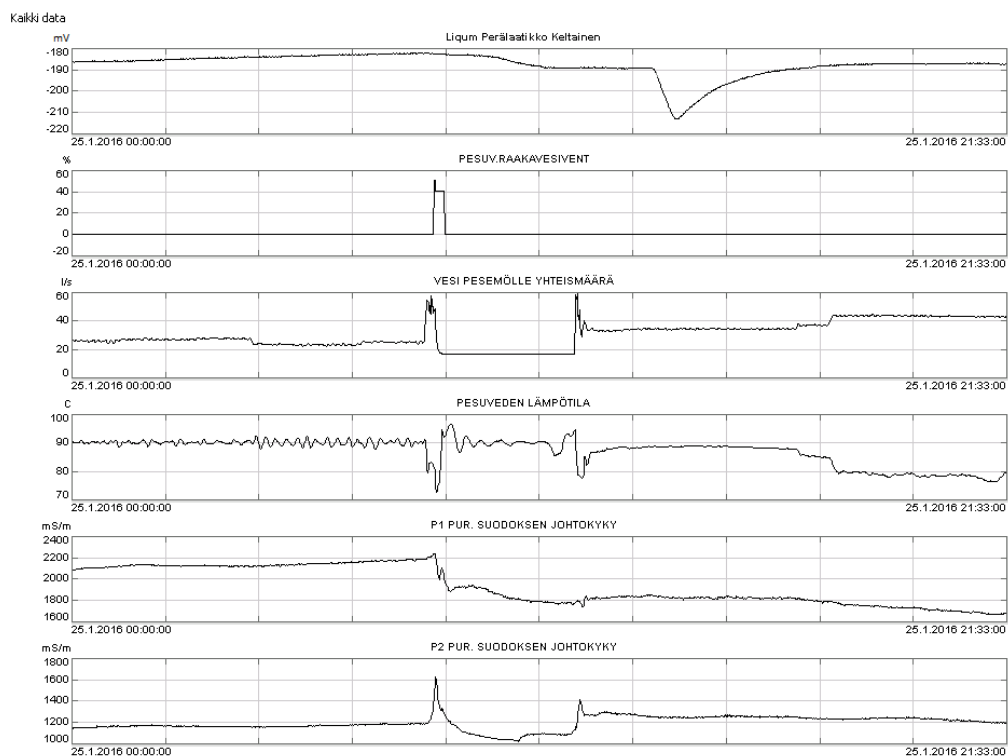


Kuva 19. Perälaatikon redox-anturin signaalit 12.3.2016. Kaikkien elektrodiparien mitaamat signaalit ovat samanaikaisesti muuttaneet tasoaan ja myöhemmin samanaikaisesti myös palanneet edeltävälle tasolle.

6.1.4 Massan pesujen yhteys perälaatikon kemiaan

Wedgeen luodulla indikaattorilla (ks. liite A) saatiin tarkasteltavaksi 43 ajankohtaa, joissa perälaatikon hapetus-pelkistyspotentiaaleissa oli merkittäviä muutoksia. Ajankohtia tarkasteltiin yksitellen muun prosessitiedon rinnalla. Näin havaittiin ainakin massan pesuun liittyvien muutosten olevan yhteydessä perälaatikkomassan redox-signaalien muutoksiin.

Useassa tapauksessa muutokset pesemölle menevän veden määrässä, pesuveden lämpötilassa tai pesulinjojen puristimien suodosten johtokyvyssä vaikuttivat sopivalla viiveellä näkyvän myös perälaatikon Liqum-signaaleissa. Varsinainen syy perälaatikon kemian heilahteluihin voi näissä tapauksissa olla massan raaka-aineiden vaihteluissa tai huonosti pesty massa. Massan puuaineksen vaihteluita on vaikea jäljittää. Raakavesi tehtaalla otetaan pääosin suoraan kartonkikoneelle, jossa se käytetään suihkuvesinä ja päätyy vasta imuista pesuvedeksi massatehtaalle. Siten vaihtelut pesuveden laadussa voivat olla peräisin mistä tahansa sen aiemmin kohtaamasta vaiheesta. Pesuveden mukaan otetaan ajoittain myös suoraan raakavettä joko raakavesiventtiilin kautta tai 0-vesitornista. Kuvan 20

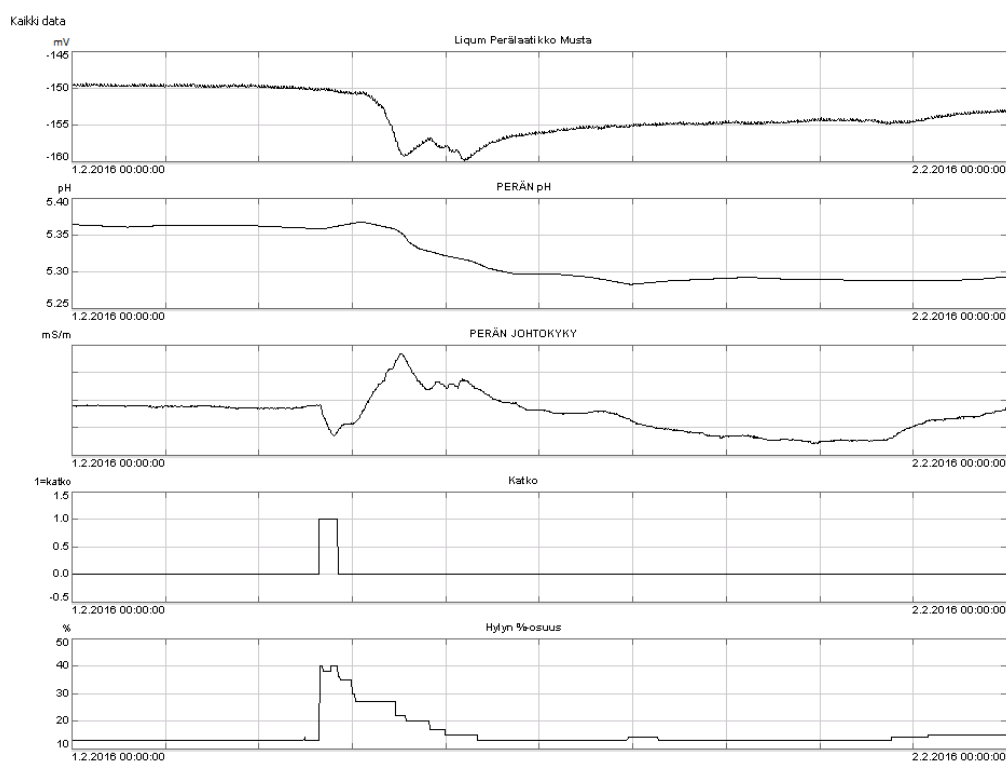


Kuva 20. *Muutos redox-signaaleissa 25.1.2016. Raakaveden ottamisesta pesuun viive Liqum-signaalien muutokseen oli noin viisi tuntia.*

tapauksessa signaalien muutos oli luultavasti seurausta huonosti lämmitetyn raakaveden ottamisesta suoraan pesuun.

6.1.5 Hylkymassan vaikutus

Myös hylkymassan havaittiin aiheuttavan vaihteluita redox-signaaleissa. Hyllyn osuus oli työn aikana tavallisesti 10–20 % konesäiliöön syötettävästä massasta. Hyllyn osuutta jouduttiin kuitenkin katkotilanteissa useimmiten kasvattamaan äkillisesti (ks. kuva 21). Perälaatikon Liqum-signaalit eivät silti vaikuttaneet reagoivan muuttuneeseen hyllyn määrään välittömästi, vaan vasta myöhemmin. Hyllyn määrä ei siis vaikuta signaaleihin, vaan hyllyn koostumus.



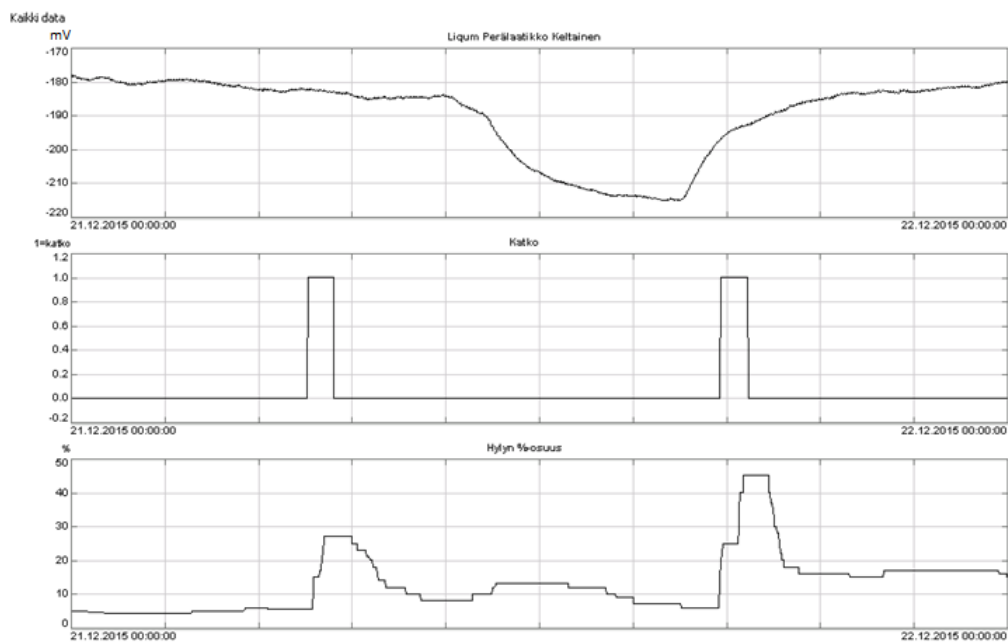
Kuva 21. *Muutos perälaatikon redox-signaaleissa 1.2.2016. Hylkymassan koostumuksen muutos katkossa aiheuttaa vaihteluita perälaatikon Liqum-signaaleissa.*

Kaikki hylkymassa kerätään hylkytorniin, josta se päättyy konesäiliöön hylkymassakyyppin ja hylkyjauhimen kautta. Hylkytorniin hylkymassa tulee useasta eri lähteestä. Normaalisti ajettaessa syötettävä hylky on peräisin konepulpperista rullaimelta sekä leikkurin pulpperilta. Katkotilanteessa rata ajetaan suoraan viiran jälkeen nokkakyyppiin ja sydrapulperiin, joista massa päättyy hylkytorniin.

Hylkytornin sekoitus on ainoastaan säiliön pohjalla, eikä massa virtaa sen läpi tasaisesti. Virtauksen kanavoitumisen vuoksi säiliön seinämille voi jäädä massaa, jonka kemiallinen tila muuttuu sen seistessä säiliössä. Hylyn käyttöä lisättäessä äkillisesti voi seinämille jäänyt massa irrota ja aiheuttaa muutoksen perälaatikomassan hapetus-pelkistyspotentiaaleissa.

Kuvasta 22 huomataan, että ensimmäisen katkon jälkeen hylky aiheutti notkahduksen Liqum-signaaleissa. Sen sijaan toisen katkon jälkeen vastaavaa notkahdusta ei tapahtunut. Toisen katkon sattuessa näin pian edellisen katkon jälkeen massa ei ole ehtinyt viipyä hylkytornissa niin kauan, että sen hapetus-pelkistyspotentiaalit olisivat muuttuneet.

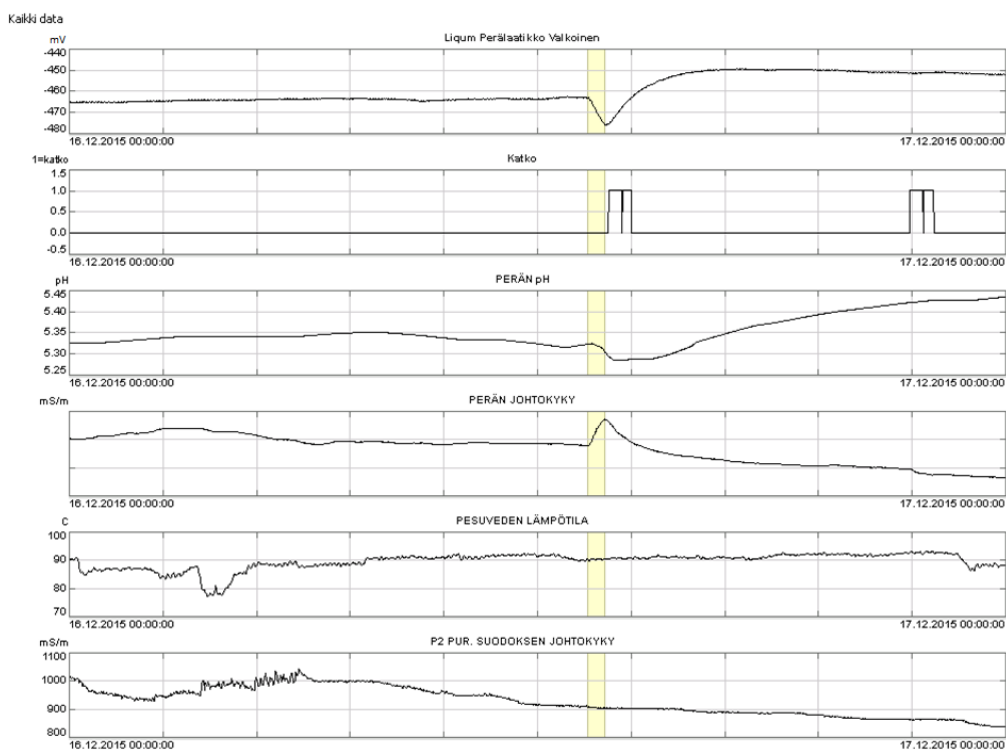
Mahdollisesti saostumia ja likakatkoja aiheuttavien perälaatikkomassan vaihteluiden välttämiseksi hylkymassan ei saisi antaa viipyä hylkytornissa. Uudenlainen hylkytorni paremmalla sekoituksella myös vähentäisi hylystä aiheutuvia perälaatikkomassan kemiallisen tilan vaihteluita.



Kuva 22. Muutos perälaatikon redox-signaaleissa 21.12.2015. Ensimmäisen katkon jälkeen hylky aiheutti muutoksen perälaatikkomassassa. Toisen katkon jälkeen vastaavanlaista muutosta ei tapahtunut, vaikka hylkyä syötettiin myös silloin.

6.1.6 Saostuminen ja muutokset signaaleissa

Neljässä tarkastelluista muutosajankohdista signaalien jyrkkää laskua seurasi lähes välittömästi likakatko. Tilanteissa redox-anturilla sekä johtokyvyn ja pH:n mittauksilla pystyttiin siis välillisesti havaitsemaan saostuman syntyminen ennen sen aiheuttamaa katkoa. Massan mukana muualta irronnut lika voi olla signaalien muuttumisen aiheuttaja. Toisaalta perälaatikon kemiallisen tilan muutokset ovat voineet aiheuttaa massan saostumisen viiralla. Varsinaista syytä saostuman muodostumiselle ei kuitenkaan mittaustietoa tarkastelemalla löydetty. Yksi näistä tapauksista on esitetty kuvassa 23. Mahdollinen syy likakatkon aiheuttaneen saostuman syntymiselle on tässä tapauksessa voinut olla pudotus massan pesuveden lämpötilassa.



Kuva 23. Muutos perälaatikon redox-signaaleissa 16.12.2015. Perälaatikon kemiaa mittaamalla pystyttiin välillisesti havaitsemaan likakatkon aiheuttanut saostuma. Pesuveden lämpötilan vaihtelut voivat aiheuttaa saostumien syntymisen.

6.1.7 Johtokyvyn ja pH:n online-mittaukset

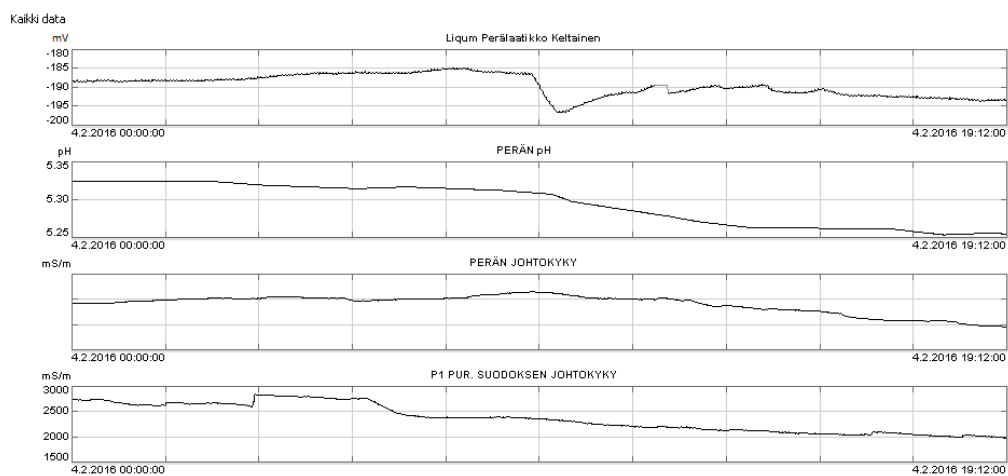
Useimmissa tapauksissa, joissa perälaatikkomassan hapetus-pelkistyspotentiaalit muuttuivat, nähtiin samanaikaisesti muutoksia myös perälaatikon johtokyvyn ja pH:n online-mittauksissa sekä sekoituspumpon jälkeen mitattavassa lämpötilassa. Liitteessä B esitettyistä korrelaatiomatriiseista voidaan havaita, että Liqum-signaalit korreloivat johtokyvyn ja pH:n kanssa parhaiten nimenomaan muutostilanteissa eli indikaattorin antamina ajan-kohtina. Erityisesti johtokyky-mittaus vaikuttaa reagoivan samanaikaisesti redox-anturin elektrodien kanssa. Sen sijaan pH-mittaus ei kaikissa tilanteissa reagoi lainkaan, vaikka johtokyvyssä ja hapetus-pelkistyspotentiaaleissa näkyisi suuria muutoksia.

Anturilla perälaatikkomassan hapetus-pelkistyspotentiaaleilla nähdään muutokset useiden ionien konsentraatioissa ja hapetuksissa. Sen sijaan pH-mittaus on ioniselektiivinen ja reagoi vain vetyionien määrässä tapahtuviin muutoksiin. Tämän takia pH:n muutokset näkyvät aina myös redox-signaalien muutoksena, mutta muutokset redox-signaaleissa eivät tarkoita, että liuoksen pH olisi muuttunut.

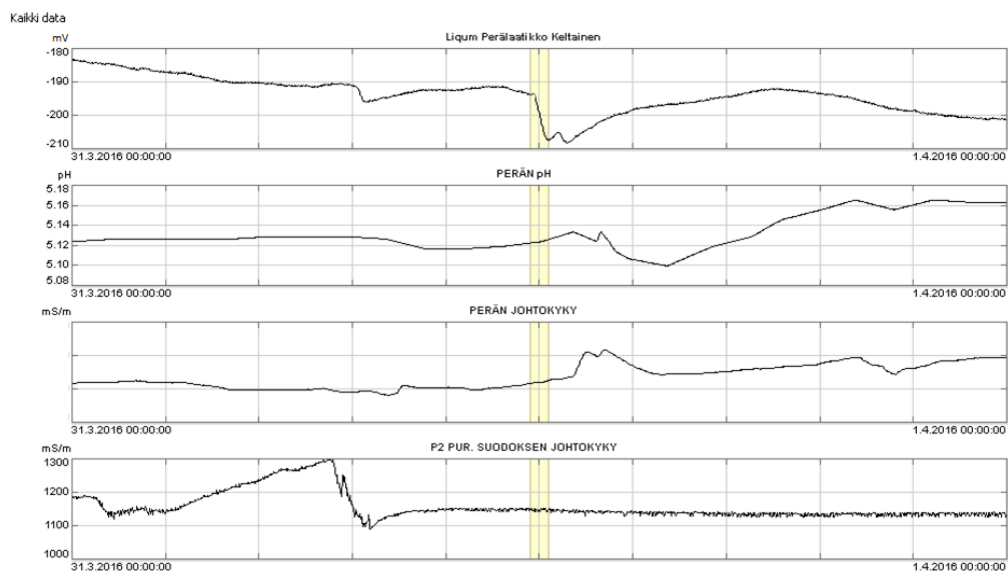
Lämpötilan tapauksessa korrelaatiokertoimet jäävät pienemmiksi, sillä muutokset siinä eivät ole samanaikaisia muiden mittausten kanssa. Muutokset lämpötilassa tapahtuvat pääasiassa vasta katkon alettua, ellei katkon syy ole juuri liian matala lämpötila. Monille perälaatikkomassan kemiallisen tilan muutoksille ei tarkasteluissa löydetty syitä.

Yksittäin tarkastelluista redox-signaalien muutostilanteista vain kahdessa ei ollut samanaikaisia muutoksia johtokyvyssä tai pH:ssa. Kuvassa 24 esitetty redox-signaalien jyrkkä muutos 4.2.2016 näkyi pH:ssa ja johtokyvyssä vain hyvin loivana laskuna. Kuvan 25 tapauksessa puolestaan muutokset näkyivät pH:ssa ja johtokyvyssä vasta noin tunnin viiveellä redox-signaalien muutoksiin nähden. Näissäkin tilanteissa signaalinvaihteluiden syyksi epäiltiin massan pesuja, sillä pesulinjojen puristimien suodosten johtokyvyissä oli sopivalla viiveellä muutoksia.

Redox-anturilla pystytään selvästi huomaamaan sellaisia muutoksia perälaatikon kemiallisessa tilassa, joita ei muilla mittauksilla havaita. Flutingtehtaan prosessissa tällaisia muutoksia vaikuttaisi kuitenkin olevan harvoin, ja suurin osa muutoksista pystytään havaitsemaan perinteisillä mittaustekniikoilla.



Kuva 24. Muutos perälaatikon redox-signaaleissa 4.2.2016. Vastaavaa muutosta ei kuitenkaan näy perälaatikon pH:n tai johtokyvyn mittauksessa.



Kuva 25. Muutos perälaatikon redox-signaaleissa 31.3.2016. Massan hapetus-pelkistyspotentiaalit muuttuivat ensin ja johtokyky ja pH vasta myöhemmin.

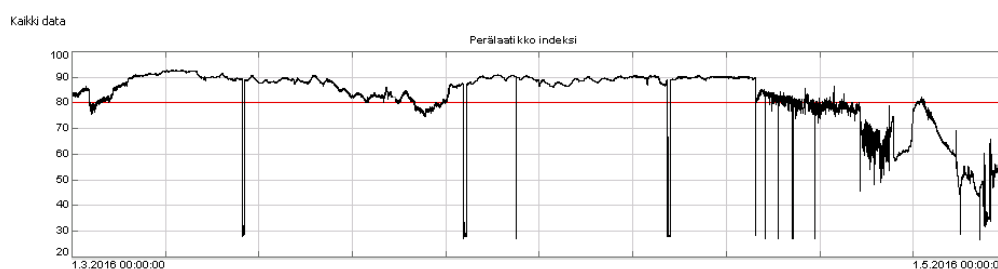
6.1.8 Indeksi ja sähköpostihälytykset

Maaliskuun 2016 alussa Liqumin redox-signaaleista laskema laatuindeksi kalibroitiin uudelleen ja sille asetettiin sähköpostihälytys. Optimaalinen prosessitilanne vastaa indeksin arvoa 100 ja hälytyksen aiheuttaa indeksin lasku alle 80,0:n. Hälytyksiä ei kuitenkaan tule, jos indeksi pysyy alle 80,0:n tai palaa rajan yläpuolelle.

Selkeimmät hälytyksen aiheuttajat olivat edellä kappaleessa 6.1.3 kuvaillut oranssin signaalin piikit. Näissä nopeissa kemian muutoksissa indeksin arvo putosi heti noin arvoon 30. Indikaattorin (ks. liite A) avulla havaituista muutostilanteista kolme tapahtui indeksin hälytyksen ollessa asetettuna eli maalishuhtikuussa. Kuitenkin vain yksi noista signaalien muutostilanteista aiheutti sähköpostihälytyksen. Indeksin hälytysrajaa pitäisi säätää, jotta se ennustaisi paremmin tällaiset häiriöt.

Indeksi ja sähköpostihälytys oli työn aikana säädetty siihen tarkoitukseen, että kun perälaatikon kemiallista tilaa suurimmin heiluttavat tekijät oli saatu poistettua ja signaalit olivat suhteellisen tasaiset, isot poikkeamat siitä aiheuttivat hälytyksen. Tällöin hälytys herätti tarkastelemaan tehtyjä ja tapahtuneita muutoksia sekä niiden aiheuttamia seurauksia.

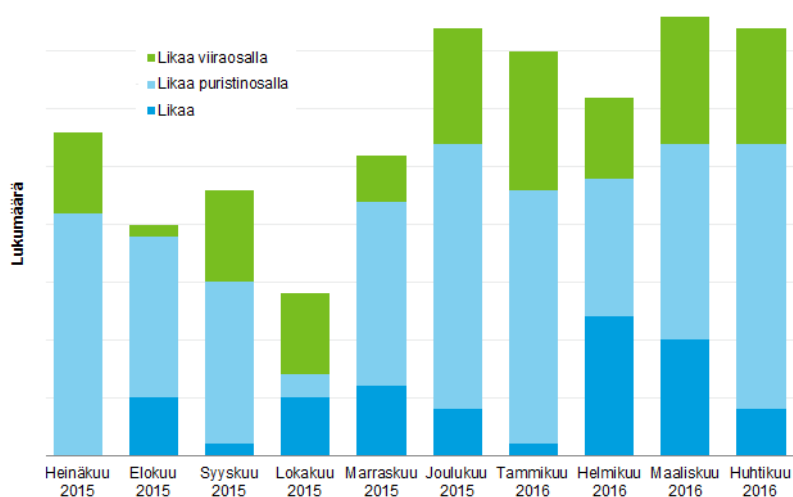
Kuten kuvasta 26 voidaan havaita, 14. päivänä huhtikuuta hälytyksiä alkoi tulla usein, sillä indeksin arvo vaihteli arvon 80,0 molemmin puolin. Kappaleen 6.1.2 tarkastelun perusteella kemian muutoksista oli vastuussa muutos anturin läpivirtauksen säädössä. Hälytys toimi silti tarkoituksenmukaisesti, sillä sen seurauksena indeksiin signaaleihin vaikuttavia tekijöitä alettiin selvittää.



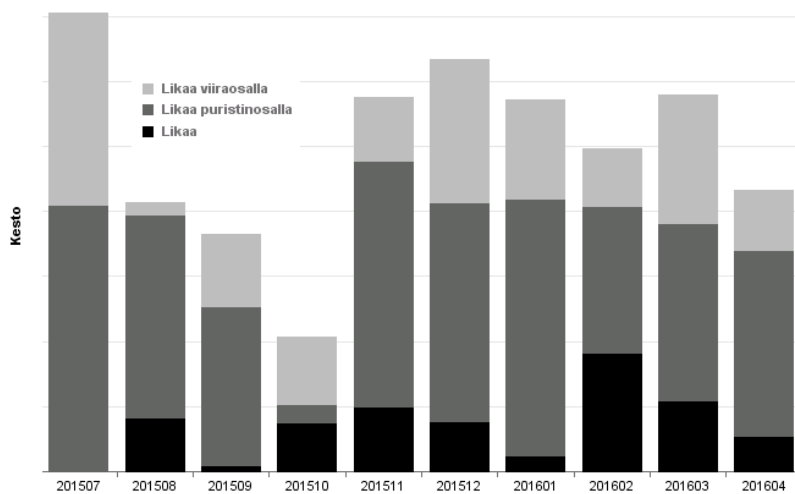
Kuva 26. *Liqum Oy:n perälaatikkomassalle laatima laatuindeksi 1.3.–30.4.2016. Hälytysraja 80,0 merkitty punaisella viivalla.*

6.1.9 Signaalien tasaisuus ja koneen ajettavuus

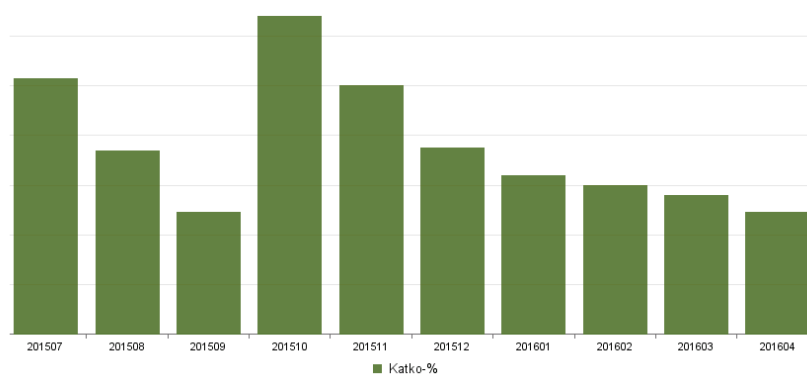
Redox-anturin käytön tavoitteena oli se, että sen signaaleja muuhun prosessitietoon vertaamalla löydettäisiin märkápään kemiallista tilaa heiluttavat syyt, joiden poistamisella saataisiin vähennettyä saostumaperäisiä katkoja. Työn aikana käytöstä poistui CLC-lisämassa ja sen seurauksena signaalit tasaantuivat ja perälaatikon pH stabiloitui. Tällä ei kuitenkaan näytä olleen likakatkoja vähentävää vaikutusta. Kuvista 27 ja 28 nähdään, että likakatkoiksi kirjattujen katkojen määrä on jopa kasvanut CLC:n poistuttua käytöstä. Kysymys voi kuitenkin olla kirjaamistavasta. Jos likaa ei nähdä katkokameroissa, katko kirjataan muuhun kategoriaan. Kuvat 29 ja 30 nimittäin osoittavat kartonkikoneen ajettavuuden kohentuneen tarkastelujaksolla perälaatikon kemiallisen tilan tasaannuttua. Kuukautta kohden katkoihin kuluneen ajan osuus lähes puolittui ja kokonaisyötysuhteessa nähtiin myös kasvua.



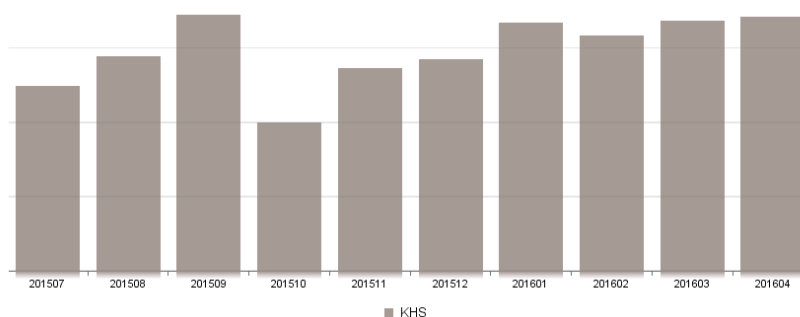
Kuva 27. *Muutokset likakatkoiksi kirjattujen katkojen lukumäärissa kuukautta kohden.*



Kuva 28. Muutokset likakatkoiksi kirjattujen katkojen kestoissa kuukautta kohden.



Kuva 29. Muutos kuukautta kohden lasketussa katkoprosentissa. Katkoprosentilla kuvataan katkoihin kuluneen ajan suhdetta käytettävissä olleeseen aikaan.



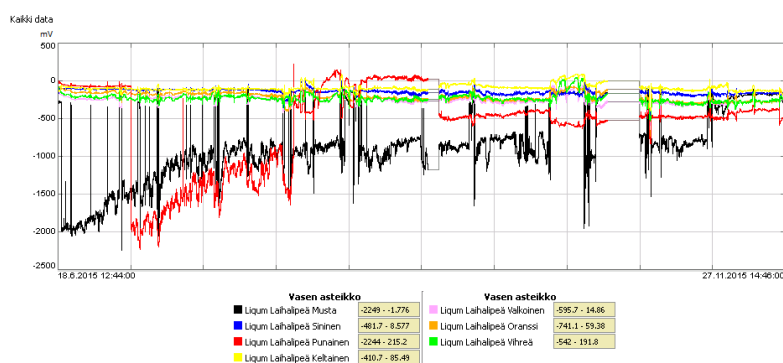
Kuva 30. Muutokset kuukautta kohden lasketussa kokonaishyötysuhteessa heinäkuusta 2015 huhtikuuhun 2016.

6.2 Laihalipeän redox-signaalit

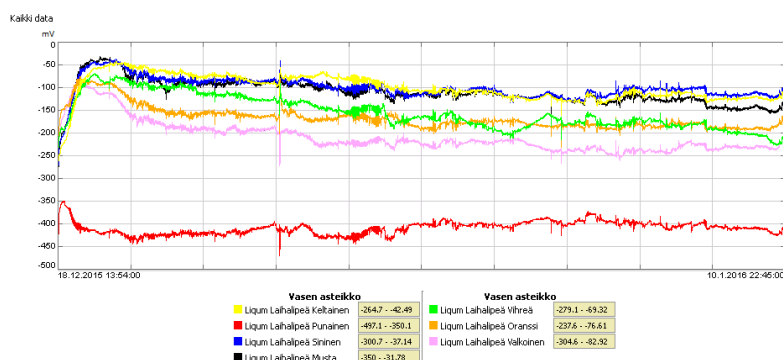
Pesemöltä haihduttamolle menevään laihalipeälinjaan asennettu redox-anturi oli mittauskelpoinen ja keräsi aineistoa 18.6.–27.11.2015 ja 18.12.2015–10.1.2016.

Kuvista 31 ja 32 nähdään, että laihalipeän redox-anturin mittaamissa signaaleissa tapahtui jo marraskuun puolella samanlainen tasoittuminen kuin perälaatikon LEW-100 signaaleissa marras-joulukuun vaihteessa. Yhteys oli odotettavissa, sillä perälaatikkomas-
san vedet päätyvät kartonkikoneelta lopulta massan pesuvedeksi ja siten laihalipeäksi. CLC-lisämassan käytön lopettaminen marraskuun alussa tasoitti selvästi myös lai-
halipeän kemialliset vaihtelut.

Tasaisemmalta ajalta 18.12.2015–10.1.2016 signaaleja tarkastellessa havaittiin, että kuvan 33 kaltaisilla hapetus-pelkistyspotentiaalin vaihteluilla on yhteys vaihteluihin mas-
san pesua koskevilla mittauksilla. Samat puuraaka-aineen ja pesuveden vaihtelut, jotka vaikuttavat kartonkikoneen perälaatikon massan redox-signaaleihin vaikuttavat myös lai-

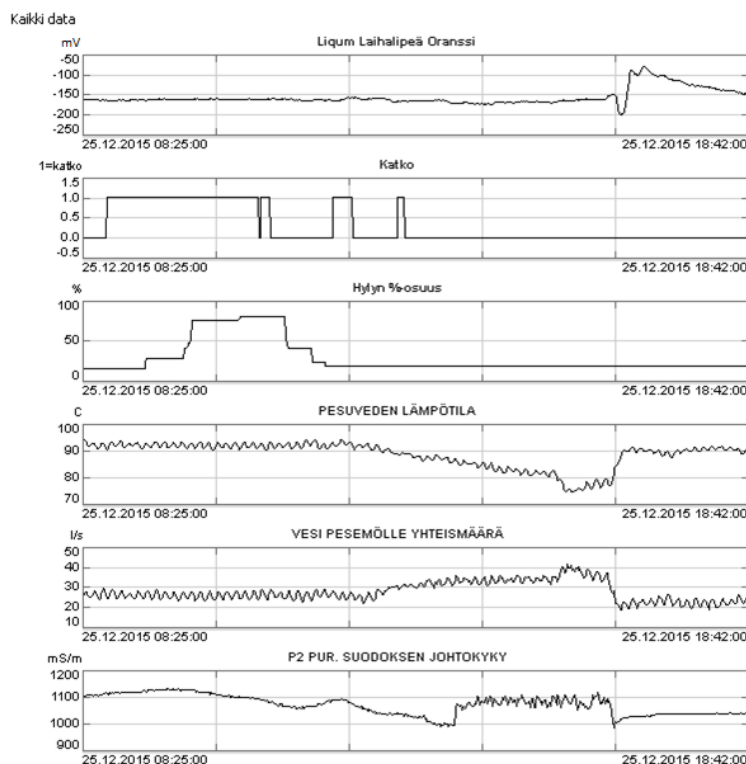


Kuva 31. Laihalipeän redox-anturin signaalit 18.6.–27.11.2015.



Kuva 32. Laihalipeän redox-anturin signaalit 18.12.2015–10.1.2016.

halipeän signaaleihin. Kuvasta voidaan kuitenkin nähdä, että tässä tapauksessa pesujen muutokset ovat peräisin kartonkikoneen katkoista. Katkossa koneelle syötettävä hylky sekä lisättävä raakaveden määrä muuttavat pesuveden kemiallista tilaa. Katko ikään kuin ruokkii uusien katkojen syntymistä, sillä juuri tällaiset muutokset pesuvedessä voivat aiheuttaa muutoksia perälaatikossa, kuten edellisessä alaluvussa todettiin.



Kuva 33. Hyppäys laihalipeän redox-signaaleissa 25.12.2015. Massan pesussa tapahtuvat muutokset aiheuttavat muutoksia laihalipeän redox-signaaleissa. Muutokset pesuissa puolestaan ovat peräisin kartonkikoneelta.

6.3 Signaalien yhteys saostumiseen

Kartonkikoneella pystyttiin joissakin tapauksissa havaitsemaan mahdollinen yhteys massan pesuissa tapahtuvien muutosten ja koneen likakatkojen välillä. Sen sijaan laihalipeästä redox-anturilla mitattujen hapetus-pelkistyspotentiaalien tai pesussa tapahtuvien muutosten yhteyttä haihduttamalla syntyviin saostumiin ei voitu nähdä. Kappaleessa 4.6.2 kerrotaan saostuman havaitsemisesta välillisesti muiden mittausten avulla. Esimerkiksi 1B-haihduttimen kiertopumpun virrankäytön nousu pesuvälillä osoittaa saostumaa syntyneen lähes jatkuvasti tarkasteluajalla. Redox-signaaleja tämän rinnalla tarkastelemalla ei havaittu eroa signaalien käyttäytymisessä pesuväleillä, joilla saostumaa syntyi enemmän verrattuna pesuväleihin, joilla saostumaa ei syntynyt yhtä runsaasti.

Redox-anturi oli ehkä sijoitettu saostumisen tarkastelun kannalta liian aikaisin ennen haihduttamoa. Pesemöltä tuleva laihalipeä kerätään vielä säiliöihin ja ennen haihduttamoon syöttämistä laihalipeään lisätään natriumhydroksidia. Pesemöltä lähtevässä laihalipeässä nähtävät vaihtelut tasaantuvat säiliöissä. Natriumhydroksidin vakiolisäys yhdistettynä laihalipeän vaihtelevaan syöttöön haihduttamoon aiheuttavat kuitenkin uusia vaihteluita, jotka voivat aiheuttaa saostumista. Toisaalta kirjallisuustutkimus osoitti haihduttamon olosuhteiden ja laihalipeän kalsium-pitoisuuden aiheuttavan saostumien syntymistä jatkuvasti. Tällöin vaihtelut hapetus-pelkistyspotentiaalissa menettävät merkityksensä.

6.4 Keittoliuoksen saostuskokeiden tulokset

Saostuskokeiden tarkoitus oli selvittää, voiko keittoliuoksen saostumien aiheuttaja olla korkea lämpötila, mikä on tuo lämpötila ja voidaanko pH:n madaltamisella vaikuttaa saostuman syntymiseen. Näytteet ja saostuskokeiden suoritus on kuvailtu tarkemmin liitteessä C. Kokeiden tulokset on esitetty lyhyesti taulukossa 2.

Ensimmäinen johtopäätös, joka kokeiden perusteella voitiin tehdä on se, että Fennodispo 5425 selvästi toimii saostumien estäjänä. Laboratoriokokeiden lisäksi sen osoitti myös havainto prosessista. Kemikaalin annostelun loppumisesta ehti kulua vain noin viisi vuorokautta, kunnes keittoliuoksen teon yhteydessä havaittiin pumpun toimintaa rajoittavaa saostumaa. Kokeet ja havainto osoittivat myös, että keittoliuoksentekosäiliöön annosteltu kemikaali pysyi kierrossa muutaman vuorokauden ajan. Keittoliuos laimenee massan keitossa ja pesussa laihalipeäksi, josta tehdään uudelleen keittoliuosta.

Kokeilla saatiin selville, että keittoliuoksesta saostuman muodostumisen edellytykset ovat yli 70 °C:n lämpötila ja yli 7,90:n pH-arvo. Lisäksi saostuman syntymiseksi keittoliuoksessa on oltava tarpeeksi kalsiumia. Tämä ehto kuitenkin täyttyy aina, kun keittoliuos tehdään laihalipeään. Pelkkä yli 70 °C:n lämpötila ei riitä saostuman syntymiseen, jos keittoliuoksen pH on 7,90 tai alle sen. Vastaavasti pelkkä korkea pH ei riitä saostumien syntymiseen, ellei lämpötila ole tarpeeksi korkea ja käytössä ei ole saostumanestokemikaalia. Tämän osoittaa kuva 34: keittoliuoksen pH on lähes jatkuvasti yli 7,90, mutta

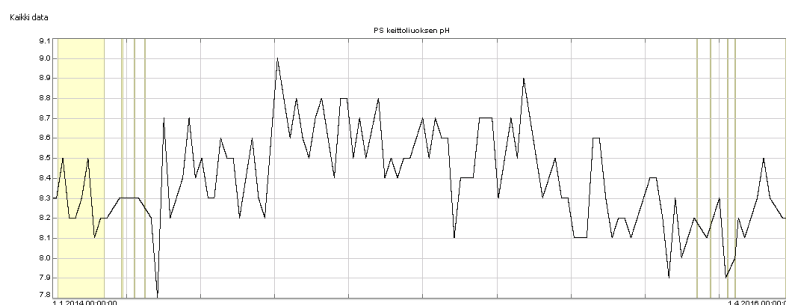
Taulukko 2. *Keittoliuoksen saostuskokeiden tulokset. Näytteet I ja II olivat pistonäytteitä. Näyte III oli keräilynäyte, josta pH:ta madaltamalla valmistettiin näyte IV. Huomautus-sarakkeessa kemikaalilla tarkoitetaan Kemiran saostumanestokemikaalia Fennodispo 5425.*

Näyttenumero	Näytteenottoaika	Saostumislämpötila	Huomautus
I	16.3.2016 klo 13	97 °C	Kemikaalin annostelun lopusta 3 h
II	22.3.2016 klo 8	>94 °C Ei saostumaa	Kemikaalin annostelun lopusta 27 h
III	21.–27.3.2016	70 °C	Kemikaalin annostelu lopetettu 21.3. klo 5
IV	21.–27.3.2016	>87 °C Ei saostumaa	pH madallettu 7,90

pumppu tukkeutuu vain ajoittain. Saostuskokeiden johtopäätöksenä saostumien syntyminen keittoliuosputkissa voitaisiin siis estää madaltamalla keittoliuoksen pH-arvo 7,9:ään tai vakioimalla keittoliuoksen lämpötila alle arvon 70 °C.

Sellutehtaan kannalta keittoliuoksen lämpötilan madaltaminen lisäisi massan keittovaiheessa tarvittavaa energiaa, sillä keittoliuoksen lämpötila nostetaan keitossa jopa 190 °C:seen. Käytännössä lämpötilaa voitaisiin keittoliuoksen teossa laskea jäähdyttämällä keittoliuoksen sekoitukseen käytetyt komponentit raakaveden avulla lämmönvaihtimilla. Näitä mahdollisesti lämpötilaa nostavia komponentteja ovat massatehtaalta tuleva laihaalipeä, sulfitoinnista saatava natriumsulfiitti sekä karbonoinnin ja strippauksen tuotteena saatava natriumkarbonaatti.

Keittoliuoksen korkeahko pH johtuu pääasiassa sen sisältämästä natriumkarbonaattista. Natriumkarbonaatin määrän vähentäminen pH:n madaltamisen keinona ei ole aivan suoraviivainen prosessi. Natriumkarbonaattia lisätään keittoliuokseen kemikaalikierrosta sekä täydennyskemikaalina. Varsinaisesti lisäyksellä pyritään pitämään natriumin määrä kierrossa ja keittoliuoksessa tietyllä tasolla. Natriumkarbonaatti neutraloi puun happoja keitossa sekä nostaa pH:n sellaiselle tasolle, että rikkihapoke on keittoliuoksessa pääasiassa sulfittimuodossa (ks. kuva 10b). Natriumkarbonaatin sijaan täydennyskemikaalina voidaan vaihtoehtoisesti käyttää natriumhydroksidia. Voi olla, että jatkuvassa käytössä natriumhydroksidi täydennyskemikaalina vähentäisi saostumien syntyä; silloin keittoliuoksen karbonaattikonsentraatio ei välttämättä ylittäisi kalsiumkarbonaatin liukoisuutta. Toisaalta natriumhydroksidi nostaa keittoliuoksen pH:ta enemmän kuin natriumkarbonaatti.



Kuva 34. Keittoliuoksen pH 1.1.2014–31.3.2016. Keittoliuospumppu on tukketunut saostumien takia keltaisilla pystyviivoilla merkittyinä aikoina. Kuva osoittaa, että korkea pH ei ole saostumien synnyn kannalta riittävä ehto.

6.5 Tulosten luotettavuuden arviointi

Signaalien syy-seuraussuhteiden selvitys ja analysointi perustui työn aikana hankittuun prosessintuntemukseen. Virhepäätelmät ovat mahdollisia, mutta mittaukset prosessista usein tukivat havainnoista tehtyjä johtopäätöksiä. Jokin tällä hetkellä prosessista puuttuva mittaus olisi voinut esimerkiksi kertoa suoraan kappaleessa 6.1.3 käsiteltyjen piikkien syyn, joka tässä jäi arvailun varaan.

Yhdeksi itse hapetus-pelkistyspotentiaalin mittausta koskevaksi epävarmuustekijäksi todettiin työn aikana redox-anturin läpivirtauksen suuruus. Sen säädön olisi oltava oikealla tasolla, jotta liuoksen tilasta saataisiin luotettavaa tietoa. Näytteen suuri lämpötila aiheutti laihalipeän redox-anturin materiaaleissa kulumista, mikä herätti epäilyksen elektrodienkin kestämisestä. Esimerkiksi metallilla pinnoitetut elektrodit voivat kulua kemikaaleja sisältävän liuoksen vaikutuksesta ja ajan kuluessa mittaus voi vääristyä.

Keittoliuoksen saostuskokeissa saostuman syntyminen havainnoitiin näytteen pinnasta silmämääräisesti. Ruskeasta läpinäkymättömästä liuksesta oli vaikeaa sanoa, syntyikö saostumaa pinnan alla jo ennen mitattua 70 °C:n lämpötilaa. Saostumaa 70 °C:n lämpötilassa aiheuttanutta koetta ei myöskään pystytty uusimaan. Muina aikoina keittoliuoksen joukkoon syötettiin saostumanestokemikaalia tai keittoliuos tehtiin laihalipeän sijaan lauhteeseen. Lisäksi kyseessä oli keräilynäyte, jonka pH ei välttämättä vastannut pH:ta, joka keittoliuksesta sen tekohetkellä voitaisiin mitata.

7 Päätäntö

Tässä työssä tutkittiin ongelmia aiheuttavia saostumia Heinolan flutingtehtaan kemikaalikerrossa ja kartonkikoneen märkäässä. Haihduttamalla ja keittoliuoksen yhteydessä saostumat tukkivat putkia, kartonkikoneella puolestaan saostumista aiheutuu ratakatkoja. Saostumien synnyn syiden selvityksen lisäksi tutkittiin hapetus-pelkistyspotentiaalia mittaavien antureiden hyödyntämistä saostumien vähentämiseksi. Työn aikana antureilla mitattiin laadullisia vaihteluita pesemöltä lähtevässä laihalipeässä sekä perälaatikkomasassa.

Kirjallisuustutkimuksella saatiin selvitettyä saostumien syntymiseen vaikuttavia tekijöitä. Aiempien tutkimusten perusteella haihduttamon saostumat koostuvat pääasiassa epäorgaanisista kalsiumin suoloista. Puusta liukenee haihdutettavaan laihalipeään masatehtaalla niin paljon kalsiumia, että sen konsentraatio laihalipeässä ylittää saostuvien suolojen liukoisuustulot moninkertaisesti. Veden haihdutus kasvattaa sekä kalsiumin että sen kanssa saostumaa muodostavien anionien konsentraatioita ja siten käynnistää saostuman syntymisen. Liukoisuustulojen lämpötilariippuvuuksien tarkastelu tuki aiempien tutkimuksien havaintoa saostumien koostumuksesta. Alemman lämpötilan haihduttamisessa saostumassa oli runsaammin kalsiumoksaalattia, jonka liukoisuus kasvaa lämpötilan mukana, kun taas korkeamman lämpötilan haihduttamisessa saostuma koostui pääasiassa kalsiumsulfitista, jonka liukoisuus pienenee lämpötilan kasvaessa.

Koska kaikissa haihduttamon saostumissa yhteinen tekijä oli kalsium, tehokkain tapa saostumisen estämiseksi olisi poistaa laihalipeästä sen sisältämä kalsium. Sopivaa valmistusmenetelmää kalsiumin poistamiseksi ei kuitenkaan löydetty. Haihduttamon pesuvälin pidentämiseksi haihduttimien lipeäpuolelle voisi kokeilla esimerkiksi jatkuvatoimisia ultraäänipesulaitteita, jotka liuottaisivat saostumaa lämmönvaihtopinnoista. Uudenlaiset saostumanestokemikaalit voisivat myös toimia. On kuitenkin tärkeää varmistaa, että ne tehoavat useisiin kalsiumin suoloihin. Esimerkiksi oksalaatin kompleksointi alumiinilla estää tehokkaasti kalsiumoksaalattisaostumien synnyn, mutta kalsium on yhä vapaa muodostamaan saostumaa toisten anionien kanssa.

Haihduttamon lisäksi laihalipeän sisältämä kalsium muodostaa saostumia keittoliuoksen yhteydessä, kun keittoliuos valmistetaan laihalipeään. Aiemmissä tutkimuksissa keit-

toliuoksesta syntyvien saostumien on todettu koostuvan pääasiassa kalsiumkarbonaatista. Saostumien syntyminen oli tehtaalla saatu estettyä juuri kalsiumkarbonaattia vastaan tarkoitetulla saostumanestokemikaalilla. Kalsiumkarbonaatin liukoisuustulon ja karbonaatin osuuden pH-riippuvuuden tarkastelu kuitenkin osoitti, että keittoliuoksen lämpötila ja pH ovat aivan saostuman syntymiseen tarvittavien olosuhteiden rajalla. Saostumiseen vaadittavat olosuhteet selvitettiin kuumentamalla keittoliuosta laboratoriossa. Kokeiden perusteella keittoliuos saostuu vasta kun sen lämpötila on yli 70 °C. Saostuminen yli 70 °C:n lämpötilassa saatiin kuitenkin estettyä madaltamalla keittoliuoksen pH arvosta 8,25 arvoon 7,90. Matalammassa pH:ssa keittoliuoksen karbonaatti on bikarbonaattimuodossa eikä siten voi muodostaa kalsiumkarbonaattia.

Laboratoriokokeilla osoitettiin, että vaihtoehtona saostumanestokemikaalin syöttämiselle keittoliuoksen pH:n tai lämpötilan madaltaminen voisi estää saostumien syntymisen. Keittoliuoksen karbonaattipitoisuuden tai pH:n muuttaminen muuttaisi myös keittoa ja keittokemikaalien talteenottoa. Tällaisen kemian muutoksen kokonaisvaikutusten arvioiminen on vaikeaa. Keittoliuoksen tekosäiliön yhteydessä lämpötilan madaltaminen sen sijaan olisi helppo toteuttaa. Keittoliuos kuitenkin joudutaan kuumentamaan massan keittoa varten eli jäähdytys lisäisi siihen käytettävän energian määrää. Ennen muutoksien tekoa onkin verrattava jäähdytyksestä aiheutuvia kustannuksia saostumanestokemikaalin käytöstä aiheutuviin kustannuksiin.

Kartonkikoneen märkápäässä likakatkoja aiheuttavat saostumat ovat pääasiassa orgaanista alkuperää. Kirjallisuuslähteiden mukaan pahimmat tahmaiset saostumat aiheuttaa puun pihka. Koivupuusta puolikemiallisesti valmistettua valkaisematonta massaa käytettäessä koneelle päätyvän pihkan määrä saattaa olla hyvinkin suuri. Koivun uuteaineet liukenevat huonosti neutraalissa keitossa, ja lyhyt keittoaika ja valkaisuvaiheen puuttuminen pitävät pihkan massassa. Yksi mahdollinen keino pihkaongelmien välttämiseksi olisi fiksatiivin käyttäminen pihkan kiinnittämiseksi kuitujen pintaan.

Äkilliset muutokset märkápään kemiallisessa tilassa aiheuttavat saostumien syntymistä. Muutoksia perälaatikkomassassa tarkasteltiin monielektrodisesti hapetus-pelkistyspotentiaalia mittaavalla anturilla. Tämän redox-anturin signaalien tarkastelulla saatiin selville joitakin perälaatikkomassan kemiallista tilaa muuttavia tekijöitä. Syksyllä 2015 vielä käytössä ollut aaltopahvitehtaiden leikkuutähteestä (engl. *clean clippings*) valmistettu CLC-lisämassa aiheutti suuria vaihteluita sekä perälaatikkomassan pH:ssa että anturin mittaamissa signaaleissa. Lisämassan käytön lopettamisen jälkeen pH vakiintui matalammalle tasolle ja redox-anturin signaalien vaihtelut vähenivät. Muutos näkyi myös karton-

kikoneen ajettavuuden paranemisena. Jos tulevaisuudessa aiotaan ottaa käyttöön vastaavanlaisia kierrätyskuidun lähteitä, on syytä stabiloida niistä valmistetun massan ja koko perälaatikkomassan pH.

Perälaatikkomassan redox-signaalien yksittäisiä vaihtelukohtia tarkastelemalla havaittiin yhteys massan pesussa tapahtuviin muutoksiin. Pesuveden lämpötilan ja puristimien suodosten johtokykyjen muutokset vaikuttivat useissa tapauksissa edeltävän muutoksia perälaatikon kemiallisessa tilassa. Eryityisesti raakaveden lisäys suoraan pesuun vaikuttaisi aiheuttavan myös perälaatikolla näkyviä vaihteluita. Vaihteluiden vähentämiseksi ja pienentämiseksi pesuun lisättävän raakaveden tulisi olla tarpeeksi lämmintä.

Toinen perälaatikkomassan redox-signaaleissa vaihteluita aiheuttanut tekijä oli hylkymassa. Hylkymassan äkillinen lisäys katkotilanteessa aiheutti viiveellä vaihteluita perälaatikkomassan kemiallisessa tilassa. Vaihteluita ei kuitenkaan tullut, jos edellisestä katkosta ja hyllyn suuresta syöttömäärästä oli kulunut vain muutamia tunteja. Vaihteluiden syy lieinee hylkymassan kemiallisen tilan muuttuminen sen seisoessa hylkytornissa. Hylkytorni on iso säiliö, jonka läpi massa ei kulje tasaisesti. Massaa jää säiliön seinämille, mistä se irtoaa kun koneelle menevän hyllyn määrää lisätään. Hylkytornin sekoituksen uudistaminen voisi vähentää hylkymassan aiheuttamia vaihteluita ja siten saostumien aiheuttamia likakatkoja.

Myös pesemöltä lähtevän laihalipeän hapetus-pelkistyspotentiaaleja tarkasteltiin toisella samanlaisella redox-anturilla. Mittauksista ei havaittu yhteyttä saostumien syntymiseen haihduttamalla. Laihalipeän koostumus ja olosuhteet haihduttamalla olivat tarkastelujaksolla jatkuvasti saostuman syntymiselle otolliset. Laihalipeän redox-signaalien tasaamiseen pyrkivät toimenpiteet siis eivät luultavasti vaikuttaisi saostumien syntymiseen. Laihalipeän hapetus-pelkistyspotentiaalien tarkastelulla ei saatu uutta tietoa koskien haihduttamon saostumien hallintaa.

Hapetus-pelkistyspotentiaalien mittaamisella ei useimmiten havaittu mitään sellaista, mikä ei olisi näkynyt myös johtokyky- ja pH-mittauksissa. Niihin verrattuna anturin eduksi voidaan kuitenkin todeta sen suurempi herkkyys ja mahdollisuus sähköpostihälytykseen suurissa kemiallisen tilan muutoksissa. Työn aikana sähköpostihälytyksistä ei kuitenkaan ollut merkittävää hyötyä. Tapaukset, joissa perälaatikkomassan kemiallisen tilan muutosta seurasi likakatko, eivät aiheuttaneet hälytystä. Tällaisenaan kyseinen monitorointijärjestelmä ei sovi siis katkojen ennustamiseen. Häiriöiden havaitsemisen kannalta laatuindeksi olisi täytynyt säätää entistä herkemmäksi. Perinteisistä mittauksista poiketen Liqum-anturin mittaama tieto siirtyy maksulliseen monitorointipalveluun, eikä sitä

saa liitettyä suoraan tehdastietojärjestelmään. Mittausten vertaaminen muuhun prosessitietoon on siksi vaikeaa ja aikaa vievää, kun mittaustiedon joutuu erikseen siirtämään esimerkiksi Wedgeen.

Monet redox-anturin sekä pH- ja johtokykymittauksen havaitsemat vaihtelut jäivät vaille selitystä. Niiden syiden selvittäminen olisi vaatinut laajempaa prosessintuntemusta sekä mittauksia useammassa kohdassa prosessia. Laihalipeän redox-signaalien tarkastelulla esimerkiksi havaittiin, että pesussa tapahtuvat muutokset vaikuttavat perälaatikkomasan lisäksi myös laihalipeän kemialliseen tilaan. Pesujen muutokset puolestaan voivat olla peräisin kartonkikoneelta. Näiden syy-seuraussuhteiden tarkempi selvittäminen voisi lopulta olla avuksi saostumaongelmien hallinnassa erityisesti kartonkikoneen suunnassa.

Lähteet

- [1] Thord Hassler. "Improving productivity and quality by controlling organic, inorganic and microbiological deposits". Teoksessa: *Applications of wet-end paper chemistry*. Toim. Ian Thorn ja Che On Au. Springer, 2009. Luku 2, s. 7–37.
- [2] Catherine E. Housecroft ja Edwin C. Constable. *Chemistry*. 4. painos. Pearson Education Limited, 2010. ISBN: 978-0-273-71545-0.
- [3] Lasse Murtomäki ym. *Sähkökemia*. Espoo: Teknillinen korkeakoulu, 2009. ISBN: 978-952-248-072-9 (nid.)
- [4] Sakari Laitinen-Vellonen. *Menetelmä paperinvalmistusprosessin analysoimiseksi ja sähkökemiallinen anturi nesteen analysoimiseksi*. Patentti FI113089B. 2001.
- [5] Raimo Alén. "Basic chemistry of wood delignification". Teoksessa: *Forest products chemistry*. Toim. Per Stenius. Papermaking Science and Technology 3. Helsinki: Fapet Oy, 2000. Luku 2, s. 58–104.
- [6] Osmo Laakso ja Taisto Rintamäki. *Aaltopahvin valmistus ja jalostus*. 2. painos. Kemiallinen metsäteollisuus 4. Jyväskylä: Suomen aaltopahviyhdistys ry, 2003.
- [7] Raimo Alén. "Structure and chemical composition of wood". Teoksessa: *Forest products chemistry*. Toim. Per Stenius. Papermaking Science and Technology 3. Helsinki: Fapet Oy, 2000. Luku 1, s. 11–57.
- [8] Kaija Isotalo. *Puu- ja sellukemia*. 3. painos. Helsinki: Opetushallitus, 2004. ISBN: 952-13-2059-1.
- [9] Anna Bergander ja Lennart Salmén. "Cell wall properties and their effects on the mechanical properties of fibers". *Journal of Materials Science* 37.1 (2002), s. 151–156.
- [10] Jan Gustafsson ym. "Pulping". Teoksessa: *Chemical pulping part 1, Fibre chemistry and technology*. Toim. Pedro Fardim. Papermaking Science and Technology 6. Porvoo: Paperi ja Puu Oy, 2011. Luku 2, s. 187–381.
- [11] Roger M. Rowell. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 2. painos. CRC Press, 2012.

- [12] Elias Retulainen, Kaarlo Niskanen ja Niko Nilsen. ”Fibers and bonds”. Teoksessa: *Paper physics*. Toim. Kaarlo Niskanen. Papermaking Science and Technology 16. Helsinki: Fapet Oy, 1998. Luku 2, s. 54–87.
- [13] Hans E. Worster. ”Semichemical pulping for corrugating grades”. Teoksessa: *Sulfite science and technology*. Toim. O.V. Ingruber, M.J. Kocurek ja A. Wong. 3. painos. Vol. 4. Pulp and paper manufacture. Atlanta (Ga.): TAPPI+CPPA, 1985. Luku VI, s. 130–158.
- [14] Nils-Erik Virkola, toim. *Puumassan valmistus osa 1*. 2. painos. Suomen paperi-insinöörien yhdistyksen oppi- ja käsikirja II. Turku: Suomen Paperi-insinöörien yhdistys r.y., 1983.
- [15] Markku J. Seppälä ym. *Aaltopahvin valmistus ja jalostus*. 2. painos. Kemiallinen metsäteollisuus 1. Saarijärvi: Opetushallitus, 2005.
- [16] Ulla Häggblom-Ahnger ja Pekka Komulainen. *Paperin ja kartongin valmistus*. 5. painos. Kemiallinen metsäteollisuus 2. Jyväskylä: Opetushallitus, 2006.
- [17] Heinolan Flutingtehdas. *SC-Fluting -valmistus*. Prosessikuvaus HF-PRO 08. Stora Enso Oyj, 2014.
- [18] Jorma Lumiainen. ”Refining of chemical pulp”. Teoksessa: *Papermaking part 1, Stock preparation and wet end*. Toim. Hannu Paulapuro. Papermaking Science and Technology 8. Jyväskylä: Fapet Oy, 2000. Luku 4, s. 86–122.
- [19] Bo Norman. ”Web forming”. Teoksessa: *Papermaking part 1, Stock preparation and wet end*. Toim. Hannu Paulapuro. Papermaking Science and Technology 8. Jyväskylä: Fapet Oy, 2000. Luku 6, s. 191–250.
- [20] William B. Campbell. ”The mechanism of bonding”. *Tappi* 42.12 (1959), s. 999–1001.
- [21] Martin A. Hubbe. ”Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents - A review”. *BioResources* 1.2 (2006), s. 281–318.
- [22] Ulrich Hirn ja Robert Schennach. ”Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper”. *Scientific Reports* 5.10503 (2015). Saatavilla: <http://www.nature.com/articles/srep10503>. Haettu 5.1.2016. DOI: 10.1038/srep10503.

- [23] Per Stenius. "Macromolecular, surface, and colloid chemistry". Teoksessa: *Forest products chemistry*. Toim. Per Stenius. Papermaking Science and Technology 3. Helsinki: Fapet Oy, 2000. Luku 4, s. 170–276.
- [24] Panu Tikka. *Chemical pulping part 2, Recovery of chemicals and energy*. Papermaking Science and Technology 6. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 2008.
- [25] George Sivola. *Integrated lignocellulose digestion and recovery process*. Patentti US2730445. 1956.
- [26] Otto V. Ingruber. "Sulfite pulping cooking liquor and the four bases". Teoksessa: *Sulfite science and technology*. Toim. Otto V. Ingruber, Michael J. Kocurek ja Al Wong. 3. painos. Vol. 4. Pulp and paper manufacture. Atlanta (Ga.): TAPPI+CPPA, 1985. Luku I, s. 3–23.
- [27] Heinolan Flutingtehdas. *Massanvalmistus*. Prosessikuvaus HF-PRO 07. Stora Enso Oyj, 2014.
- [28] David R. Roisum. "Runnability of paper, Part 1: predicting runnability". *Tappi Journal* January (1990), s. 97–101.
- [29] David R. Roisum. "Runnability of paper, Part 2: troubleshooting web breaks". *Tappi Journal* February (1990), s. 101–106.
- [30] Timo Ahola. "Intelligent estimation of web break sensitivity in paper machines". Saatavilla: <http://herkules.oulu.fi/isbn9514279573/isbn9514279573.pdf>. Haettu 30.12.2015. Väitöskirja. Oulun yliopisto, Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, 2005.
- [31] Jeroen Kleef ja Marcel Rooij. "Downtime reduction – a profitable road to success – Part 1: The financial impact of downtime reduction". *Paper Technology* 2 (2006), s. 30–33.
- [32] Piero Bonissone, Kai Goebel ja Yu-To Chen. "Predicting Wet-End Web Breakage in Paper Mills". Teoksessa: *Papers from 2002 AAAI Spring Symposium*. Vol. SS-02-03. Menlo Park, California: AAAI Press, 2002, s. 84.
- [33] Leo Neimo. *Papermaking chemistry*. Papermaking Science and Technology 4. Helsinki: Fapet Oy, 1999.
- [34] Kauko Leiviskä ja Timo Nyberg. "Process control in paper mills". Teoksessa: *Process control*. Toim. Kauko Leiviskä. Papermaking Science and Technology 14. Helsinki: Fapet Oy, 1999. Luku 8.

- [35] Ian Thorn ja Che On Au, toim. *Applications of wet-end paper chemistry*. 2. painos. Springer, 2009. ISBN: 978-1-4020-6037-3.
- [36] G.H. Jeffery ym. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. 5. painos. Longman Scientific & Technical, 1989.
- [37] Tom Lindström ja Gustav Carlsson. ”The effect of chemical environment on fiber swelling”. *Svensk Papperstidning* 85.3 (1980), R14–R20.
- [38] J. Grignon ja A.M. Scallan. ”Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels”. *Journal of Applied Polymer Science* 25.12 (1980), s. 2829–2843.
- [39] Juhani Pihkala. *Prosessisuureiden mittaustekniikka*. 2. painos. Helsinki: Opetushallitus, 2010. ISBN: 978-952-13-2219-8.
- [40] Vesi- ja ympäristöhallitus. *Veden laatu. Sähkönjohtavuuden määrittäminen*. Standardi SFS-EN 27888. Suomen standardisoimisliitto, 1994.
- [41] Scandinavian pulp paper & board Testing committee. *Cationic demand*. Standardi SCAN-W 12:04. 2004.
- [42] Taavetti Hämäläinen. ”Varaustilan ja zeta-potentiaalin mittaaminen”. Insinöörityö. Tampereen ammattikorkeakoulu, Paperiteknikan koulutusohjelma, 2010.
- [43] Heidi Nylund. ”Paper machine wet end break reasoning with principal component analysis”. Diplomityö. Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, 2015.
- [44] Pratima Bajpai, toim. *Pulp and paper industry: Microbiological issues in papermaking*. Elsevier Science, 2015. ISBN: 9780128034262.
- [45] Topi-Matti Helle. ”Qualitative and quantitative effects of gas content on papermaking”. *Paperi ja Puu* 7 (2000), s. 457–463.
- [46] Hanna Jorasmaa. ”Ilmapitoisuuden vaikutus ja hallinta kartongin valmistusprosesseissa”. Insinöörityö. Tampereen ammattikorkeakoulu, Paperiteknikan koulutusohjelma, 2016.
- [47] International Organization for Standardization. *Pulps—Determination of drainability—Parts 2: "Canadian standard" freeness method*. Standardi ISO 5267-2. 2001.
- [48] Juha Kalliokoski. ”Models of filtration curve as a part of pulp drainage analyzers”. Väitöskirja. University of Oulu, 2011.

- [49] Scandinavian pulp paper & board Testing committee. *Water retention value*. Standardi SCAN-C 62:00. 2000.
- [50] William E. Scott. *Principles of wet end chemistry*. Atlanta, US: Tappi Press, 1996.
- [51] Raimo Alén ja Jukka Selin. ”Deposit formation and control”. Teoksessa: *Papermaking chemistry*. Toim. Raimo Alén. 2. painos. Papermaking Science and Technology 4. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 2007. Luku 5, s. 163–180.
- [52] Ola Lindvall. *Johdatus lima- ja likaantumisiongelmiin*. Julkaisu 44-83 I. Insinöörijärjestöjen koulutuskeskus, 1983.
- [53] Martin Holmberg. ”Pitch and precipitate problems”. Teoksessa: *Papermaking chemistry*. Toim. Leo Neimo. Papermaking Science and Technology 4. Helsinki: Fapet Oy, 1999. Luku 9, s. 222–239.
- [54] Jyrki Suojalehto. *Mustalipeähaihduttamon likaantuminen*. Raportti B41. Espoo: Helsingin teknillinen korkeakoulu, Selluloosatekniikan laboratorio, 1985.
- [55] Institute of Paper Chemistry. *A survey of evaporator scaling in the alkaline pulp industry*. Raportti 3234. Appleton, Wisconsin, 1975.
- [56] Rinheat Oy. *MVR Evaporator*. <http://www.rinheat.fi/mvr>. Luettu 17.2.2016.
- [57] Mia Tehomaa. *Heinola fluting mill black liquor*. Tutkimustodistus 109142. VTT Expert Services Ltd, 2010.
- [58] Maija Kostiainen. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2005.
- [59] Kati-Henna Pystynen-Holmström. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2015.
- [60] Kimmo Velling. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2011.
- [61] Kimmo Velling. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2009.
- [62] Kimmo Velling. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2010.
- [63] Markus Erola. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2015.
- [64] Aino Nurmi. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2012.
- [65] Kimmo Velling. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2013.
- [66] Kimmo Velling. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2016.
- [67] Vesa-Matti Teitto. Stora Enson sisäinen seloste. Tutkimuskeskus Imatra. 2010.

- [68] Bengt Hultman, Cennert Nilsson ja Staffan Sjöberg. "Inhibition of calcium oxalate deposits in a sulfite mill by addition of aluminium sulfate". *Svensk Papperstidning* 84.18 (1981), R163–R168.
- [69] Zahid Amjad ja Konstantinos D. Demadis. *Mineral scales and deposits: Scientific and technical approaches*. Elsevier, 2015.
- [70] Bruce Sitholé. "Scale deposit problems in pulp and paper mills". Teoksessa: *APPW 2002 Adding value in a global industry*. Saatavilla: http://www.tappsa.co.za/archive/APPW2002/Title/Scale_deposit_problems/scale_deposit_problems.html. Haettu 7.1.2016. Durban: TAPPSA, 2002.
- [71] Robert C. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 48. painos. Chemical Rubber Co., 1967.
- [72] Christopher J. Biermann, toim. *Handbook of pulping and papermaking*. 2. painos. Academic press, 1996. ISBN: 0-12-097362-6.
- [73] Alan W. Rudie ja Peter W. Hart. "Mineral scale management part II. Fundamental chemistry". *Tappi Journal* July (2006), s. 17–23.
- [74] William F. Linke ja Atherton Seidell. *Solubilities of inorganic and metal-organic compounds Vol 1*. 4. painos. Washington D.C.: American chemical society, 1958.
- [75] Mary R. Masson, H.D. Lutz ja B. Engelen. *Vol 26 Sulfites, selenites and tellurites*. Solubility data series. IUPAC, 1986.
- [76] G. Azimi, V.G. Papngelakis ja J.E. Dutrizac. "Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions". *Fluid Phase Equilibria* 260 (2007), s. 300–315.
- [77] Frank J. Millero ym. "Dissociation constants for carbonic acid determined from field measurements". *Deep-Sea Research I* 49 (2002), s. 1705–1723.
- [78] Matti Häärä, Anna Sundberg ja Stefan Willför. "Calcium oxalate - a source of "hickey"problems - A literature review on oxalate formation, analysis and scale control". *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 26.3 (2011), s. 263–282.
- [79] Kurt Sirén. *Calcium carbonate scaling in black liquor evaporation*. KCL Seloste 2824. Oy Keskuslaboratorio, 2006.
- [80] J.R. Becker, toim. *Corrosion and scale handbook*. PennWell Books, 1998. ISBN: 9780878147496.

- [81] George Keene Schweitzer ja Laster L. Pesterfield. *The aqueous chemistry of the elements*. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [82] Pratima Bajpai, toim. *Pulp and paper industry: Chemicals*. Elsevier Science, 2015. ISBN: 9780128034255.
- [83] Kim Granholm, Leo Harju ja Ari Ivaska. "Desorption of metal ions from kraft pulps. Part 1. Chelation of hardwood and softwood kraft pulp with edta". *BioResources* 5.1 (2010), s. 206–226.
- [84] Pavlos G. Klepetsanis ym. "The inhibition of calcium carbonate formation in aqueous supersaturated solutions, spontaneous precipitation and seeded crystal growth". Teoksessa: *Advances in crystal growth inhibition technologies*. Toim. Zahid Amjad. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. Luku 9.
- [85] Sergey M. Shevchenko, Prasad Y. Duggirata ja Dmitri L. Kouznetsov. *Method of monitoring and inhibiting scale deposition in pulp mill evaporators and concentrators*. Patentti US8303768B2. 2012.
- [86] Rocsole Ltd. *Deposition watch*. http://www.rocsole.com/en/products__oil__gas/deposition_watch/. Luettu 11.4.2016.
- [87] Ricardo B. Santos, José Lívio Gomide ja Peter W. Hart. "Impact of wood chip leaching pretreatment on wood chemical composition". *Tappi Journal* 14.1 (2015), s. 9–14.
- [88] Fredrik Lundqvist ym. "Removal of non-process elements from hardwood chips prior to kraft cooking". *Appita* 59.6 (2006), s. 493–499.
- [89] Harald Breid ja Peter Axegard. *Removal of inorganic elements from wood chips*. Patentti US 2005/0034823 A1. 2005.
- [90] Anna Saltberg, Harald Breid ja Hans Theliander. "Removal of metal ions from wood chips during acidic leaching 1: Comparison between Scandinavian softwood, birch and eucalyptus". *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 21.4 (2006), s. 507–512.
- [91] Mikael Svedman, Thomas Fant ja Seppo Martikainen. *Treatment of cellulosic material with a chelating agent prior to alkaline delignification*. Patentti WO 2000/028133 A1. 2000.
- [92] Rohm & Haas. *Ion exchange for dummies*. <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Ion-Exchange-for-Dummies-RH.pdf>. Luettu 10.3.2016.

- [93] Mohamed Mahmoud Nasef ja Zaini Ujang. ”Introduction to ion exchange processes”. Teoksessa: *Ion exchange technology I; Theory and materials*. Toim. Inamuddin ja Mohammad Luqman. Springer, 2012. Luku 1, s. 1–40.
- [94] Jean-Benoit Thibodeau, Bruno Chabot ja Claude Daneault. ”Calcium ion removal by a synthetic zeolite in the manufacture of mechanical grade papers”. *Pulp & Paper Canada* 106.3 (2005), s. 42–45.
- [95] Jukka Vaistomaa. *Method for the treatment of spent liquor from kraft pulp production*. Patentti WO 99/02771. 1999.
- [96] Byron Kieser ym. ”The application of industrial scale ultrasonic cleaning to heat exchangers”. Teoksessa: *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*. Crete Island, Greece: www.heat-exchanger-fouling.com, 2011.
- [97] Abillion Oy. www.abillion.eu. Luettu 16.5.2016.
- [98] Sakari Laitinen. *Liqum Chena esittelykalvot*. Yksityinen tiedonanto. 2015.
- [99] Ismo Penttinen ym. *Älykäs sellun- ja paperinvalmistusprosessin stabiilisuuden analysointijärjestelmä*. KCL Seloste 2000. Oy Keskuslaboratorio, 1991.
- [100] Savcor Forest Oy. *Savcor Wedge käyttöopas*. 2013.
- [101] Liqum Oy. *Installation and operating instructions – Liqum Chena -probe*. Asennus- ja käyttöohje. 2015.

Liite A Muutosajankohtien indikaattori

Perälaatikon redox-signaalien tarkasteluun perustuen määritellään tarkastelun kannalta riittävän merkittävaksi yli 10 mV:n muutos signaalissa tuntia kohden. Näin määriteltyjen muutosten ajankohdat saadaan selville helposti käsittelemällä mittaustietoa Savcor Wedge -prosessianalyysijärjestelmällä (versio 8.1.4). Luodaan laskennallinen mittausta, joka kertoo tarkastelun arvoiset ajankohdat. Kutsutaan mittausta muutosajankohtien indikaattoriksi.

Aloitetaan poistamalla alkuperäisestä signaalitiedosta häiriöt, jotka parhaiten tunnistaa oranssin (kanava 3) signaalin piikistä. Kaikkien kanavien i alkuperäisistä signaaleista A_i suodatetaan pois ne arvot, jolloin samanaikaisesti signaali A_3 on saanut arvoja alle -600 mV:n arvoja. Wedgeen syötettävässä funktiomuodossa kullekin signaalille i

$$Y_i = wscreen(A_i, A_3 > -600). \quad (\text{A.1})$$

Muutoksen suuruutta kuvaa signaalifunktion derivaatan arvo. Wedgessä derivaatan funktio

$$D = wdiff(Y)./dT \quad (\text{A.2})$$

kuitenkin palauttaa signaalin Y muutoksen kahden pisteen välillä sekuntitasolla, mikä ei ole tässä tarkoituksenmukaista, kun halutaan tarkastella muutoksia pidemmällä aikavälillä. Hetkelliset muutokset signaaleissa voivat olla häiriöitä, eivätkä useimmiten kuvasta prosessin tilannetta. Lyhyen aikavälin muutokset saadaan tasoitettua ottamalla signaalin derivaatasta D yhden tunnin liukuva keskiarvo funktiolla

$$Z = 3600. * smooth(D, ones(60 * 60/dT, 1)) \quad , \quad (\text{A.3})$$

missä kertoimen 3600 tarkoitus on vain muuttaa yksiköksi mV/h.

Analyysin kannalta oleellisia eivät kuitenkaan ole katkosta tai seisokista aiheutuneet muutokset. Katkojen sekä seisokkien poistaminen mittaustietosta voidaan tehdä Wedgessä funktiolla

$$X = wscreen(Z, (K < 1) \& (S < 1)) \quad , \quad (\text{A.4})$$

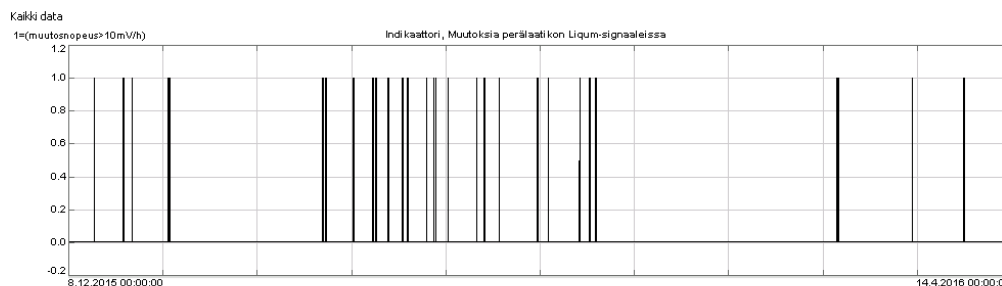
missä K ja S ovat katkoa ja seisokkia esittäviä funktioita, jotka saavat arvon 1 kun kartonkikoneella on katko tai vastaavasti seisokki. Kutsutaan saatua laskennallista mittausta X signaalin muutosnopeudeksi.

Koska sininen signaali on luonteeltaan jaksollinen, sen derivaatta saa toistuvasti suuria arvoja, jotka eivät vastaa todellisia muutoksia prosessissa. Jätetään siksi sininen (kanava 4) ja ajoittain myös jaksollisesti käyttäytyvä oranssi (kanava 3) signaali pois merkittävien prosessimuutosajankohtien indikaattorista. Luodaan ajankohtien indikaattoriksi Wedgeen laskennallinen mittaus I , joka antaa tilan 1, kun kanavista $i = 0, 1, 2, 5, 6$ minkä tahansa muutosnopeuden X_i itseisarvo ylittää arvon 10 mV/h. Tällöin Wedgeen syötettävä kaava on

$$I = (X_0 > 10)|(X_0 < -10)|\dots|(X_6 > 10)|(X_6 < -10) \quad , \quad (\text{A.5})$$

missä $|$ merkitsee "tai" ja \dots vastaavia ehtoja kanaville 1, 2 ja 5.

Näin saatavan indikaattorin kuvaaja ajalta 8.12.2015–13.4.2016 on esitetty kuvassa A.1.



Kuva A.1. Merkittävien vaihteluiden ajankohdat perälaatikon redox-signaaleissa 8.12.2015–13.4.2016.

Liite B Korrelaatiomatriiseja

Wedge-prosessianalyysoijärjestelmällä kahdelle mittaukselle saadaan määritettyä niiden välinen korrelaatiokerroin eli samanmuotoisuus, joka saa arvoja välillä [-1,1]. Arvo 1 vastaa täydellistä lineaarista riippuvuutta ja -1 täydellistä negatiivista lineaarista riippuvuutta. Korrelaatiokerroin ei kuitenkaan huomioi mittausten viivettä ja havaitsee ainoastaan lineaarisen riippuvuuden. [100, s. 74]

Poistetaan korrelaatiokertoimien määrittäystä varten perälaatikon pH:n ja johtokyvyn mittauksista häiriöpiikit. Tällöin johtokyky on välillä 600–1400 mS/m ja pH 4,0–6,0. Kuvissa B.1, B.2 ja B.3 on esitetty perälaatikon redox-signaalien, johtokyvyn, pH:n ja lämpötilan väliset korrelaatiokertoimet eri aikavälien poistoja hyväksi käyttäen.

8.12.2015 00:00:00 - 14.4.2016 00:00:00, Kaikki data

	Liqum Perälaatikko Keltainen	Liqum Perälaatikko Vihreä	Liqum Perälaatikko Punainen	Liqum Perälaatikko Oranssi	Liqum Perälaatikko Sininen	Liqum Perälaatikko Valkoinen	Liqum Perälaatikko Musta	PERÄN JOHTOKYKY	PERÄN pH	LPT SEK. PUMP.JÄLKEEN
Liqum Perälaatikko Keltainen	1	0.82	0.93	0.01	0.77	0.88	0.90	-0.01	0.32	0.35
Liqum Perälaatikko Vihreä	0.82	1	0.78	0.14	0.52	0.87	0.79	-0.08	0.58	0.22
Liqum Perälaatikko Punainen	0.93	0.78	1	0.01	0.81	0.89	0.89	-0.06	0.40	0.35
Liqum Perälaatikko Oranssi	0.01	0.14	0.01	1	-0.02	0.07	0.02	-0.02	0.18	0.02
Liqum Perälaatikko Sininen	0.77	0.52	0.81	-0.02	1	0.69	0.68	0.03	0.21	0.36
Liqum Perälaatikko Valkoinen	0.88	0.87	0.89	0.07	0.69	1	0.84	0.01	0.59	0.30
Liqum Perälaatikko Musta	0.90	0.79	0.89	0.02	0.68	0.84	1	0.02	0.38	0.30
PERÄN JOHTOKYKY	-0.01	-0.08	-0.06	-0.02	0.03	0.01	0.02	1	0.16	0.24
PERÄN pH	0.32	0.58	0.40	0.18	0.21	0.59	0.38	0.16	1	0.23
LPT SEK.PUMP.JÄLKEEN	0.35	0.22	0.35	0.02	0.36	0.30	0.30	0.24	0.23	1

Kuva B.1. Perälaatikon redox-signaalien, pH:n ja johtokyvyn sekä sekoituspumpun jälkeisen lämpötilan väliset korrelaatiokertoimet mittauksista ajalta

8.12.2015–13.4.2016.

8.12.2015 00:00:00 - 14.4.2016 00:00:00, Pois lukien katkot ja seisokit.

	Liqum Perälaatikko Keltainen	Liqum Perälaatikko Vihreä	Liqum Perälaatikko Punainen	Liqum Perälaatikko Oranssi	Liqum Perälaatikko Sininen	Liqum Perälaatikko Valkoinen	Liqum Perälaatikko Musta	PERÄN JOHTOKYKY	PERÄN pH	LPT SEK. PUMP.JÄLKEEN
Liqum Perälaatikko Keltainen	1	0.81	0.93	0.00	0.78	0.88	0.90	-0.04	0.29	0.30
Liqum Perälaatikko Vihreä	0.81	1	0.77	0.13	0.51	0.86	0.78	-0.12	0.59	0.09
Liqum Perälaatikko Punainen	0.93	0.77	1	0.00	0.82	0.89	0.90	-0.09	0.39	0.29
Liqum Perälaatikko Oranssi	0.00	0.13	0.00	1	-0.03	0.06	0.01	-0.02	0.20	0.02
Liqum Perälaatikko Sininen	0.78	0.51	0.82	-0.03	1	0.69	0.69	0.01	0.19	0.41
Liqum Perälaatikko Valkoinen	0.88	0.86	0.89	0.06	0.69	1	0.84	-0.03	0.59	0.19
Liqum Perälaatikko Musta	0.90	0.78	0.90	0.01	0.69	0.84	1	-0.03	0.35	0.24
PERÄN JOHTOKYKY	-0.04	-0.12	-0.09	-0.02	0.01	-0.03	-0.03	1	0.13	0.24
PERÄN pH	0.29	0.59	0.39	0.20	0.19	0.59	0.35	0.13	1	-0.04
LPT SEK.PUMP.JÄLKEEN	0.30	0.09	0.29	0.02	0.41	0.19	0.24	0.24	-0.04	1

Kuva B.2. Korrelaatiomatriisi 8.12.2015–13.4.2016 pois lukien katkojen ja seisokkien ajankohdat.

11.12.2015 11:56:00 - 7.4.2016 14:18:00, Vain ajat, jolloin muutosindikaattori on 1.

	Liqum Perälaatikko Keltainen	Liqum Perälaatikko Vihreä	Liqum Perälaatikko Punainen	Liqum Perälaatikko Oranssi	Liqum Perälaatikko Sininen	Liqum Perälaatikko Valkoinen	Liqum Perälaatikko Musta	PERÄN JOHTOKYKY	PERÄN pH	LPT SEK. PUMP.JÄLKEEN
Liqum Perälaatikko Keltainen	1	0.81	0.91	0.43	0.54	0.91	0.90	-0.53	0.42	0.31
Liqum Perälaatikko Vihreä	0.81	1	0.78	0.83	0.36	0.90	0.83	-0.33	0.64	0.20
Liqum Perälaatikko Punainen	0.91	0.78	1	0.55	0.48	0.92	0.91	-0.65	0.54	0.35
Liqum Perälaatikko Oranssi	0.43	0.83	0.55	1	0.13	0.63	0.56	-0.20	0.69	0.14
Liqum Perälaatikko Sininen	0.54	0.36	0.48	0.13	1	0.57	0.41	-0.22	0.31	0.48
Liqum Perälaatikko Valkoinen	0.91	0.90	0.92	0.63	0.57	1	0.91	-0.45	0.62	0.32
Liqum Perälaatikko Musta	0.90	0.83	0.91	0.56	0.41	0.91	1	-0.51	0.44	0.30
PERÄN JOHTOKYKY	-0.53	-0.33	-0.65	-0.20	-0.22	-0.45	-0.51	1	-0.18	-0.02
PERÄN pH	0.42	0.64	0.54	0.69	0.31	0.62	0.44	-0.18	1	0.08
LPT SEK.PUMP.JÄLKEEN	0.31	0.20	0.35	0.14	0.48	0.32	0.30	-0.02	0.08	1

Kuva B.3. Korrelaatiomatriisi 8.12.2015–13.4.2016 vain ajoilta, kun redox-signaalien muutosindikaattori saa arvon 1.

Liite C Keittoliuoksen saostuskokeet

Kokeissa keittoliuosnäytettä kuumennettiin vetokaapissa Stuart SB162 -keittolevyllä. Lämmön tasaisen jakautumisen takaamiseksi käytettiin myös levyn magneettisekoitusta tasolla 3. Kuumennettavaksi näytetilavuudeksi valittiin 100 ml ja kuumennusastiaksi 250 ml:n keitinlasi. Näytettä kuumennettiin ja sen lämpötilan nousua seurattiin lämpömittarilla, kunnes saostumaa nähtiin syntyvän tai kunnes kuumennuksen jatkamista ei pidetty enää tarpeellisena. Tarvittavat pH-määritykset tehtiin pH-mittarilla Mettler Toledo SevenEasy ja siihen liitetyllä InLab Expert NTC30 -elektrodilla.

Koe 1, 17.3.2016

Ensimmäisen kokeen näyte I otettiin keittoliuoksente kosäiliöltä 16.3.2016 klo 13. Kemiran saostumanestokemikaali Fennodispo 5425:n annostelu säiliöön oli katkaistu samana päivänä klo 10, ja se palautettiin näytteenoton jälkeen entiselle tasolle. Lipeälaitoksen henkilökunta arvioi annostelun katkaisun yhteydessä, että syötetyn kemikaalin poistuminen säiliöstä kestää kolme tuntia.

Keittoliuosnäytteen I kuumennus aloitettiin varovaisesti keittolevyn lämpösäädöllä 100 °C, jota kuitenkin säädettiin suuremmaksi kuumennuksen aikana. Näytteen kuumennus huoneenlämmöstä 22 °C lämpötilaan 97 °C kesti noin puolitoista tuntia. Näytteen pinnalle havaittiin alkavan muodostua nestettä kiinteämpiä täpliä lämpötilassa 97 °C (ks. kuva C.1). Saostumaa syntyi lisää, kun kuumennusta jatkettiin vielä hetken aikaa. Kuumennuksen lopettamisen jälkeen saostuma muuttui vielä kiinteämmän ja yhtenäisemmän näköiseksi (ks. kuva C.2).

Varovaisen kuumennuksen seurauksena näytteestä haihtui paljon nestettä, mikä nähdään myös kuvassa C.2. Veden lisäksi kuumennuksen aikana haihtui luultavasti laihalipeään tehdyn keittoliuoksen sisältämää etikkahappoa. Etikkahapon kiehumispiste 118,5 °C on melko lähellä veden kiehumispistettä [71, s. C-77]. Etikkahapon haihtumiseen viittaa näytteen pH:n muuttuminen emäksisemmäksi alkuperäisestä 8,64:stä 9,43:een kuumennuksen seurauksena. Lisäksi näytteen väri muuttui tummemmaksi. Näytetilavuus silmämääräisesti lähes puolittui alkuperäisestä. Siten voi olla, että saostumien syntyminen oli

lämpötilan sijaan seurausta saostuvien aineiden konsentraatioiden kasvusta. Tästä heräsi myös epäily, että saostumanestokemikaalia kuitenkin olisi ollut vielä keittoliuoksessa. Siksi koe päätettiin uusia myöhemmin pidemmän ajan kuluttua saostumanestokemikaalin annostelun lopettamisesta.



Kuva C.1. *Keittoliuosnäytteessä I 97 °C:ssa havaittu saostuma.*



Kuva C.2. *Keittoliuosnäytteestä I syntynyt saostuma jäähtymisen jälkeen.*

Koe 2, 22.3.2016

Saostumanestokemikaalin annostelu lopetettiin toistaiseksi 21.3.2016 klo 5.

Toinen saostuskoe keittoliuokselle tehtiin 22.3.2016 näytteestä II, joka oli otettu samana päivänä klo 8. Tuolloin saostumanestokemikaalin annostelun lopettamisesta oli kulunut noin 27 tuntia. Nyt keittolevyn lämpösäätö asetettiin heti aluksi 225 °C:seen, jolloin kuumennus kesti vain noin puoli tuntia. Näytettä kuumennettiin ilman saostuman syntymistä 94 °C:seen, jossa lämpötilan nousu hidastui ja näytteestä alkoi höyrystyä enemmän nestettä. Kuumennuksen jatkamista ei nähty tarpeellisena, sillä keittoliuoksen käyttäytyminen kuumennuksen aikana vaikutti samalta kuin edellisessä kokeessa. Koe päätettiin uusia vielä pidemmän ajan kuluttua saostumanestokemikaalin annostelun lopettamisesta.

Koe 3, 30.3.2016

Maanantaina 21.3.2016 lopetetun saostumanestokemikaalin annostelun jälkeen saostumaa alkoi syntyä keittoliuoksen tekosäiliöstä lähtevään putkeen ja pumppuun tukkeeksi niin, että perjantaina 25.3. sen havaittiin rajoittavan pumpun toimintaa ja virtausta putkessa. Keittoliuoksen teko vaihdettiin sunnuntain vastaisena yönä 27.3. laihalipeästä lauhteeseen, jotta vältyttäisiin saostumilta.

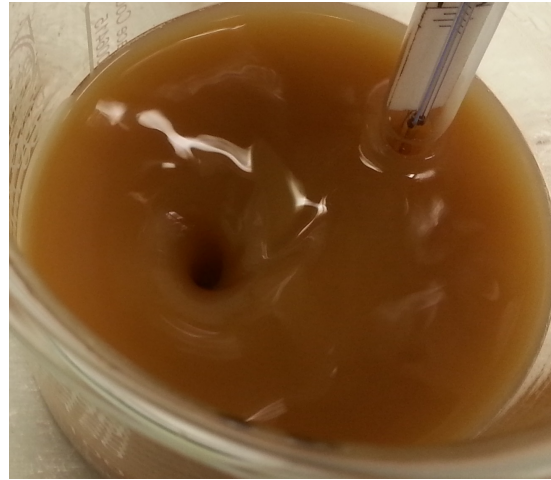
Kolmannet saostuskokeet tehtiin 30.3. edellisen viikon keräilynäytteestä III ajalta 21.–27.3. Pelkän kuumennuksen lisäksi selvitettiin pH:n laskun vaikutus näytteen saostumistaipumukseen. Keittoliuoksen alku-pH oli 8,25 ja se säädettiin 1,0 N rikkihappoa lisäämällä 7,90:een. Kutsutaan pH-säädettyä keittoliuosta näytteeksi IV. Nyt oli varmaa, että näytteessä ei pitäisi olla enää saostumaa estävää kemikaalia, sillä saostumia oli syntynyt prosessissa.

Laboratoriossa keittoliuosnäytettä III kuumennettaessa saostumaa alkoi syntyä noin 70 °C:n lämpötilassa. Kuvasta C.3 nähdään, että saostumaa syntyi pääasiassa astian reunoille ja lämpömittarin taakse, missä magneettisekoituksen vaikutus ei ole yhtä suuri kuin keskellä.

Sen sijaan näytteestä IV ei syntynyt saostumaa, vaikka sen kuumennusta jatkettiin 87 °C:seen. Kuumennuksen jatkamista ei tämän jälkeen pidetty enää tarpeellisena, sillä lämpötila keittoliuoksenteikosäiliössä tuskin on paljon tätä korkeampi. Kokeesta selvisi jo tällä kuumennuksella, että pH:n laskeminen estää saostumien muodostumisen 70 °C:n lämpötilassa. Kuvassa C.4 näytteen pinnassa näkyvät vaaleamat kohdat ovat heijastuksia vetokaapin valoista. Kuumennuksen sijaan näytteen jäähtyessä havaittiin syntyvän saostumaa (ks. kuva C.6). Kuvia C.5 ja C.6 vertaamalla nähdään, että pH-madalletusta näytteestä IV sen jäähtymisen aikana syntynyt saostuma ei kuitenkaan ollut yhtä kiinteää ja yhtenäistä kuin alkuperäisestä näytteestä III syntynyt.



Kuva C.3. Keittoliuosnäytteessä III
70 °C:ssa havaittu saostuma.



Kuva C.4. Näyte IV 87 °C:n
lämpötilassa. Ei saostumaa.



Kuva C.5. Keittoliuosnäytteen III
saostuma sen jäähtyttyä.



Kuva C.6. Keittoliuosnäytteestä IV
jäähdytymisen aikana syntynyt saostuma.