

Tommi Hämäläinen

**KAASUDISPERSION KUPLAKOON  
PIENENTÄMINEN  
DISPERGOINTIAINEELLA  
HAPPIDELIGNIFIOINTIVAIHEESSA**

Opinnäytetyö  
Prosessitekniikka

2020



**Kaakkois-Suomen  
ammattikorkeakoulu**

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	6
2	SELLUPROSESSI .....	7
2.1	Keitto .....	7
2.2	Ruskean massan pesu .....	9
2.3	Lajittelu .....	10
2.4	Valkaisu .....	12
3	HAPPIDELIGNIFIOINTI .....	13
3.1	Happidelignifioinnin toteutus käytännössä .....	14
3.2	Happivaiheen kemia .....	16
3.2.1	Prosessin säätely .....	16
3.2.2	Epäpuhtaudet .....	17
3.2.3	Hapen reaktiot .....	19
3.2.4	Selektiivisyys .....	22
3.3	Happidispersion rooli delignifioinnissa .....	24
4	KOKEELLINEN OSA .....	25
4.1	Testit Quantum Mark -reaktorilla .....	25
4.1.1	Massan pesu .....	26
4.1.2	Massan esivalmistelut .....	26
4.1.3	Varsinainen testi .....	26
4.1.4	Mini-Markin testit .....	27
4.2	Käytetyt laitteet .....	28
4.2.1	Quantum mark -reaktori .....	28
4.2.2	Mini-Mark .....	30
4.3	Laboratorio-laitteet .....	32
4.3.1	Kappatitraattori .....	32
4.3.2	Viskosimetri .....	33
5	TEHDYT HAVAINNOT .....	35

5.1	Kappaluvun muutokset .....	35
5.2	Vaaleuden muutokset .....	39
5.3	Kuplakoon muutokset .....	40
5.4	Viskositeetin muutokset .....	45
5.5	COD-pitoisuudet .....	46
6	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	47
	LÄHTEET .....	48

Tekijä/Tekijät	Tutkinto	Aika
Tommi Hämäläinen	Insinööri (AMK)	Joulukuu 2020
<b>Opinnäytetyön nimi</b> Kaasudispersion kuplakoon pienentäminen dispergointiaineella happidelignifiointivaiheessa		48 sivua
<b>Toimeksiantaja</b>		
Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu (kuitulaboratorio)		
<b>Ohjaaja</b>		
Jari Käyhkö, Riku Kopra, Jarkko Männynsalo		
<b>Tiivistelmä</b>  Opinnäytetyössä tutkittiin erään dispergointiaineen vaikutuksia happivaiheessa. Dispergointiainetta testataan lehtipuumassan kanssa. Lehtipuumassa valittiin testattavaksi, koska sille oletetaan olevan enemmän potentiaalista hyötyä dispersiokemikaalista happivaiheessa.  Käytettyjä dispergointiaineita ovat Buckmanin D-lig ja Dispergointiaine, josta tässä käytetään nimitystä DISPX. Alun perin testeissä käytettiin vain D-ligiä, mutta alustavien tuloksien perusteella haluttiin verrata D-ligiä toiseen dispergointiaineeseen.  Testaukset suoritettiin usealla eri pesuasteella ja dispergointiaine määrillä. Testit suoritettiin Quantum Mark -reaktorilla. Testien aikana kuvattiin myös kuplan muodostusta reaktorista Pixact-kuplakameran tai -mittalaitteen avulla. Testiajoista suoritettiin kappa-, viskoosi-, vaaleus- ja COD-mittaukset selvittämään dispersioaineen vaikutuksia. Lisäksi tehtiin lisäkokeita kuplakoosta pienemmällä mini-Mark-sekoittimella ja kuplakameran avulla.  Tuloksista ilmenee, että D-lig ei sovellu suoraan käytetyissä dispergointiaine määrissä käytettäväksi. D-ligin vaikutukset eivät olleet vakuuttavia isommillakaan annoksilla. DISPX:n käyttö verrokkina D-ligille antoi hyviä alustavia tuloksia. DISPX toimi paremmin pienemmillä annoksilla kuin D-lig.		
<b>Asiasanat</b>		
happidelignifiointi, kuplakoko, dispergointiaine		

<b>Author</b>	<b>Degree</b>	<b>Time</b>
Tommi Hämäläinen	Bachelor of Engineering	December 2020
<b>Title of the thesis</b>		
Reducing the bubblesize in oxygendelignification with a dispersing agent		48 pages
<b>Commissioner</b>		
South-Eastern Finland University of Applied Sciences		
<b>Supervisor</b>		
Jari Käyhkö, Riku Kopra, Jarkko Männynsalo		
<b>Abstract</b>		
<p>The purpose of the thesis was to study the bubble size in oxygen delignification. A spesific dispersing agent was used to reduce the size of bubbles in the process. Hardwood pulp was chosen to be studied. It was thought to be most beneficial to use hardwood pulp to see the best results.</p> <p>The dispersing agents used in the thesis were Buckman's D-lig and a second dispersing agent called DISPX. At first, only D-lig was used, but in light of the initial results the second dispersing agent was chosen to be used as a control.</p> <p>The tests were done with different washing levels and dispersing agent dosages in Quantum Mark -mixer. Bubble sizes were measured by a Pixact bubble camera. Kappa reductions, COD, viscosity and lightness were measured from the tests to find out the effects of the dispersing agents. An additional tests were done with a smaller mini -Mark reactor and the bubble camera.</p> <p>The results showed that D-lig is not suitable for oxygen delignification in normal dosages. Even in larger dosages, D-lig's effects were minimal. The other dispersing agent, DISPX, gave promising test results and should be studied more.</p>		
<b>Keywords</b>		
Oxygen delignification, bubble size, dispersing agent		

## 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö perehtyy kaasudispersion kuplakoon pienentämiseen Buckmanin D-lig-dispergointiaineen avulla. Opinnäytetyössä tutkitaan D-lig dispergointiaineen toimintaa happivaiheessa lehtipuusellulla. Lisäksi tehdään alustavia tutkimuksia DISPX käytöstä kaasudispersion kuplakoon pienentämiseen. Haluttu optimointi on siis happikuplien koon kannalta parhaan dispergointiaine annoksen löytäminen. Happikuplien pienentäminen mahdollisimman vähäisellä dispergointiaineella mahdollistaa nopeamman hapen aineensiirron ilman prosessihäiriöitä ja mahdollisimman pienin kustannuksin. Buckmannin D-lig dispergointiainetta käytetään happivaiheen toiminnan parantamiseen. Vaikutusmekanismi ei ole tiedossa, mutta oletettavasti tämä voi johtua happidispersion kuplakoon pienentymisestä.

Tutkitaan siis voisiko D-lig vaikuttaa lehtipuusellun kuplakokoon pienentävästi. Lehtipuusellun kuplakoko on normaalissa tilanteessa suurempi havuselluun verrattuna. Lehtipuusellun pienempi uuteainepitoisuus tarjoaa paremman lähtökohdan dispersioaineen testaukseen. Erot kuplakoossa näkyvät selkeämmin lehtipuumassalla. Massa lisäksi pestään, jotta erot saataisiin vielä selkeämmiksi. Saatujen tulosten oletettiin pestyllä massalla olevan selkeämpiä.

Testaus tapahtuu Quantum Mark -reaktorilla. Quantum Mark -reaktorin avulla saadaan aikaan happivaihetta vastaavat olosuhteet. Mark-reaktorin avulla voidaan tutkia massan toimintaa. Tässä koesarjassa massaa testataan useassa eri pesuasteessa ja eri dispergointiaineannoksilla.

Mark-reaktorin lisäksi tehdään lisäkokeita pienemmällä sekoittimella ja kuplakameralla. Kokeet keskittyvät testaamaan d-ligin ja DISPX:n kykyä pienentää kuplakokoa. Kokeita tehdään mm. 4 %:n ja 2 %:n D-lig-annoksilla sekä ilman lisäainetta. DISPX:n testaus on kattavampaa ja testialueena on pääasiassa alle 1 % annokset.

## 2 SELLUPROSESSI

Selluprosessi kattaa kaikki sellun valmistuksessa käytetyt vaiheet. Happidelignifioinnin ymmärtämiseksi tähän on koottu kertaus happidelignifiointiin liittyvistä osaprosesseista. Happidelignifiointiin liittyvät läheisesti keitto, ruskeanmassan pesu, lajittelu ja valkaisu.

### 2.1 Keitto

Keitto on selluprosessin ydin. Siinä haketettu puu saadaan hajoamaan selluksi. Keiton aikana hake reagoi keittokemikaalien kanssa, jolloin sen sisältämä ligniini hajoaa. Ligniini ylläpitää puun rakennetta. Ligniinin hajotessa ja liuetessa puun kuidut eroavat toisistaan, jolloin muodostuu sellua. Reaktioita nopeutetaan lämmön ja paineen avulla. (Knowpulp. 2020)

Sellun keitossa käytetyin tyyppi on nykyään sulfaattikeitto. Siinä keittokemikaaleina käytetään natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ja natriumhydroksidia ( $\text{NaOH}$ ). Niiden seosta kutsutaan valkolipeäksi. Keittokemikaalien sekoitus liuottaa ligniiniä, mutta yrittää minimoida selluloosakuitujen katkeamisen. Natriumsulfidi auttaa natriumhydroksidin liuotusreaktioita ja vähentää sellukuitujen liukenemistä. (Knowpulp. 2020)

Lämpötila keiton aikana on 150–170 °C. Keittoaika määräytyy lämpötilan perusteella. Keittoaika kestää alle tunnista jopa kolmeen tuntiin. Keittomäärää mitataan H-tekijän avulla. Yksi H-tekijä vastaa tuntia 100 °C:n lämpötilassa. H-tekijän arvo vaihtelee puulajin, keittokemikaalien ja tehtaan säätöjen mukaan. (Knowpulp. 2020)

Keitossa ei ole tarkoitus liuottaa kaikkea ligniiniä. Mitä enemmän sellua keitetään, sitä enemmän sellukuituja liukenee. Keittoa seurataan sellumassassa olevan ligniinin perusteella eli kappaluvulla. Lopullinen kappaluku määräytyy massan puulaadun ja käytön perusteella. Valkaisuun menevän lehtipuumassan kappaluku on 14–20 ja havupuumassan 25–30. Valkaisemattomalle massalle kappaluku on 40–100. Keiton saanto vaihtelee puulajin mukaan. Lehtipuumassoilla saanto on 50–53 % ja havupuumassoilla saanto on 46–49 %. (Knowpulp. 2020)

Sulfaattikeitto voidaan tehdä jatkuvana tai eräkeittona. Pääperiaate molemmissa on sama, mutta laitteet ovat erilaisia. Jatkuvatoiminen keitto perustuu sellumassan keittoon sen virratessa keittimen läpi. Eräkeitossa sellumassa keitetään vaihe vaiheelta eri keittimissä, jolloin sellu virtaa vain vaiheiden välissä. (Knowpulp. 2020)

Jatkuva vuokeitto tapahtuu suuressa keittimessä, jossa hake ja lipeä virtaavat. Ennen varsinaista keittovaihetta hake täytyy valmistella keittoa varten. Hakkeesta poistetaan ilma höyryn avulla eli pasuttamalla. Ilman poisto nopeuttaa keittokemikaalien imeytymistä. Pasutuksen jälkeen hake kyllästetään keittokemikaaleilla imeytyksessä. Imeytystä varten voi olla erillinen imeytystorni tai imeytys voidaan suorittaa keittimen yläosassa. Imeytystä parannetaan paineen ja lämpötilan avulla. Lämpötila on yleensä 100–135 °C. Paine nostetaan keittimen tasolle 10–15 bar. Imeytys kestää puolesta tunnista tuntiin riippuen keittimen tyypistä ja puulajista. Imeytyksen jälkeen hake joko pumpataan keittimeen tai virtaa keittimen keittovyöhykkeelle. (Knowpulp. 2020)

Vuokeitto tapahtuu keittimen eri keittovyöhykkeillä. Vyöhykkeillä voidaan pumpata lipeäliuoksia selluvirran mukaan tai vastaan vaiheesta riippuen. Lipeä mahtuu virtaamaan hakepalasten ohi. Keittimen laidoilla on sihtejä, joista lipeä virtaa läpi. Sihdeiltä imettyä lipeää voidaan lämmittää ja pumpata eri vyöhykkeeseen. Lipeävirtoihin voidaan tuoda lisäkemikaaleja tarpeen mukaan. Erilaiset lipeän säädöt mahdollistavat tarkemman keittoprosessin. Keitetty sellu pumpataan keittimen alaosasta seuraavaan vaiheeseen. (Knowpulp. 2020)

Eräkeitto tapahtuu erillisissä keittimissä vaihe vaiheelta. Keittimiä on useita, jolloin yksi keitin on täyttövaiheessa ja toinen purkuvaiheessa. Näin saadaan jatkuva tuotanto. Keitin on satojen kuutioiden kokoinen säiliö, johon hake ja lipeä pumpataan. Keiton jälkeen sellumassa poistetaan säiliöstä seuraavaan vaiheeseen. Yksi yleisimmistä eräkeittotyypeistä on SuperBatch. Keittämöiden kokoonpano voi vaihdella tehtaiden välillä, mutta peruseriaate pysyy samana. (Knowpulp. 2020)



Keitto alkaa haketäytöllä, eli haluttu määrä haketta kuljetetaan keittimeen. Samalla aloitetaan lipeätäyttö. Lipeätäytössä keittimeen pumpataan vaiheittain ensin lämmintä mustalipeää, sitten kuumaa mustalipeää ja kuumaa valkolipeää. Ensimmäinen lipeätäyttö imeyttää hakkeen. Seuraavilla vaiheilla nostetaan lämpötilaa ja viimeisellä lipeätäytöllä saadaan keitonaikaiset kemialliset olosuhteet. Syrjäytetyt lipeät otetaan talteen. Osaa käytetään loppusyrjäytyksessä ja yli 100 °C:n lämpöinen mustalipeä pumpataan kuumamustalipeäakkuun. (Knowpulp. 2020)

Monella vaiheella saadaan keittokemikaalien ominaisuudet oikeanlaisiksi eri vaiheissa prosessia ja säästettyä lämmitykseen käytettävän höyryn määrää. Käytetyt lipeät varastoidaan talteen ja käsittelyn jälkeen viedään kuumamustalipeäakkuun. Lämmitys tapahtuu höyryn avulla. Höyryä lisätään lipeän kiertoputkeen. Osa lämmityksestä tapahtuu jo lipeän täyttövaiheessa. Lipeä on lämmitetty ennen lisäystä, jolloin saadaan lämpöä siirrettyä tehokkaasti. (Knowpulp. 2020)

Syrjäytyksessä pumpataan lämmintä mustalipeää ja suodosta pesemöltä keittimeen. Viileämmät lipeät pysäyttävät keittovaiheen, jolloin kuituhäviöt vähenevät. Kaikki tarpeeksi kuuma mustalipeä pumpataan kuumamustalipeäakkuun. Purku tapahtuu keittimen alaosasta vasta keittolipeän syrjäyttämisen jälkeen, jolloin lämpötila on alle 100 °C. Pumppauksen aikana massaa laimennetaan syrjäytyslipeän avulla. Keitetty sellumassa pumpataan purkusäiliöön. (Knowpulp. 2020)

## **2.2 Ruskean massan pesu**

Ruskean massan pesussa saadaan erotettua keiton aikana sellusta lienneet yhdisteet. Keitossa liukenee suurin osa ligniinistä. Pesulla saadaan mustalipeä, johon ligniini ja muut lienneet aineet ovat lienneet, erotettua sellumassasta. Mustalipeä haihdutetaan ja poltetaan, jolloin siihen lienneet ligniini ja puuaines käytetään energiaksi. Polton jälkeen keittokemikaalit regeneroidaan, jolloin ne saadaan uudelleen käyttöön. (Knowpulp. 2020)

Pesu mahdollistaa seuraavien valkaisuvaiheiden tehokkaan toiminnan. Liian suuri lienneiden yhdisteiden määrä vaikeuttaisi valkaisua monella tavalla

mm. kemikaalien kulutuksen osalta. Vastavirtapesumenetelmää käytettäessä saadaan käytetty seuraavan vaiheen pesusuodokset pesuvedenä.

Vastavirtapesua käytetään valkaisuvaiheissa, jolloin saadaan säästettyä vedenkäytössä. (Knowpulp. 2020)

Ensimmäinen pesuvaihe eli keitinpesu tapahtuu jo keittimen loppupäässä.

Siinä syrjäytyspesun periaatteella pumpataan pesuneste sellumassan sekaan ja suodattamalla pesuneste pois sen virratessa taaksepäin keittimessä.

Keitinpesun jälkeen sellumassaa pestään erilaisten pesureiden avulla eri vaiheissa. Pesuvaiheiden määrä ja tyypit vaihtelevat tehtaan tarpeiden mukaan. DD-pesuri ja pesupuristin ovat yleisesti käytettyjä sekä ruskean massan pesussa että valkaisuvaiheiden pesuissa. Aikaisemmin yleisemmin käytetyt diffusöörit ovat jääneet käytöstä kapasiteettien kasvaessa.

(Knowpulp. 2020)

Pesujen suunnittelussa optimoidaan pesumäärää siten, että mustalipeän haihdutus ja pesuhäviöt ovat kummatkin halutulla tasolla. Laimennuskerrointa nostamalla saadaan vähennettyä pesuhäviötä, mutta samalla haihdutettavan veden määrä mustalipeässä kasvaa. Mitä enemmän sellumassaa pestään sitä paremmin jäljellä olevat prosessit toimivat mm. kemikaalinkulutuksen osalta. Säätoihin vaikuttavat tehtaan laitteet ja ratkaisut, joten optimointi pitää tehdä tehdaskohtaisesti. (Knowpulp. 2020)

### **2.3 Lajittelu**

Lajittelu on keiton jälkeen tapahtuva erotteluprosessi. Siinä poistetaan massan seasta keitossa hajoamatonta puuainesta kuten oksia, tikkuja, kuorta ja kuitukimppuja. Samalla poistetaan hakkeen mukana tulleita epäpuhtauksia kuten hiekkaa, kiviä, metallia ja muovia. Epäpuhtaudet ja hajoamaton puuaines haittaavat tulevia prosesseja ja sellun laatua, joten lajittelu on erittäin tärkeä prosessi sellun valmistuksessa. (Knowpulp. 2020)

Lajittelu perustuu epäpuhtauksien poistoon tai muokkaamiseen ilman, että sellukuidut kärsivät liikaa. Erottelua voidaan tehdä epäpuhtauksien painon tai koon mukaan. Samalla lailla voidaan jakaa sellumassaa eri jakeisiin. Kokoon perustuvat menetelmät käyttävät erilaisia sihtejä ja painoon perustuvat

menetelmät käyttävät painovoimaa tai keskipakovoimaa hyväksi. Yleensä käytetään kokoon ja painoon perustuvia menetelmiä eri vaiheissa takaamaan laadukas lajittelu. (Knowpulp. 2020)

Lajittelu sijoittuu keiton, ruskean massan pesun ja happivaiheen kanssa lähelle toisiaan. Tehtaasta riippuen voidaan lajitteluvaiheita suorittaa ennen tai jälkeen pesun ja happivaiheen. Toiminta vaiheiden välillä on yhteydessä toisiinsa. Laitteiden tyyppi ja säädöt sekä haluttu prosessin ajotapa vaikuttavat paljolti lajitteluvaiheiden asemointiin. (Knowpulp. 2020)

Lajittimien toimintaperiaate on poistaa akseptin seasta rejekti. Laitteesta riippuen käytetään erilaisia sihtejä erottelemaan partikkeleita toisistaan tai partikkeleiden painoeroa lajittelun aikaansaamiseksi. Laitteet vaativat yleensä tietyn sakeuden toimiakseen. (Knowpulp. 2020)

Painelajittimessa sihtilevyjen reikien tai rakojen koko on suunniteltu kuhunkin lajitteluvaiheeseen sopivaksi. Karkeammassa lajittelussa käytetään reikiä ja hienommassa rakoja. Raot ovat valikoivampia kuin reiät, jolloin oikeanlaiset kuidut saadaan eroteltua. Kuidut saadaan kulkemaan sihdin läpi paineen avulla. Jotta lajitus toimisi, täytyy kuituja erottaa toisistaan ja roskaa puhdistaa sihtilevyiltä. Painelajittimissa tämä tehdään esimerkiksi pyörivän roottorin avulla. (Knowpulp. 2020)

Partikkelien painoon perustuvat lajittimet ovat pyörre- eli sykloonipuhdistimia. Niissä muodostetaan sellumassan virtauksen avulla pyörre puhdistimen sisälle. Pyörrepuhdistimet ovat rakenteeltaan alaspäin suippenevia kartion muotoisia sylintereitä. Virtaus tuodaan sylinterin yläosaan kehän suuntaisesti, jolloin pyörrevirtaus muodostuu sylinterin sisälle. Pyörteeseen joutuessaan painavimmat tai tiheimmät partikkelit painuvat pyörteen ulkoreunalle ja kevyet pyörteen keskelle. Sylinterin keskelle muodostuu toinen pyörre, joka virtaa kohti sylinterin yläosaa. Painavimmat partikkelit kerätään puhdistimen pohjalta ja kevyet puhdistimen yläosasta. Rejekti ja aksepti määräytyvät sen mukaan, kumpaa jaetta halutaan. Voidaan erottaa sellukuituja raskaammat ja kevyemmät partikkelit. (Knowpulp. 2020)

Oksanerotus on ensimmäinen lajitteluvaihe. Siinä erotetaan suuret oksanpalaset sellumassan seasta. Erotetut oksat viedään takaisin keittoon tai erilliseen oksakeittoon. Oksista erotetaan ensin mukana tullut sellumassa oksapesurissa. Hiekanerottelu voidaan tehdä oksan pesun yhteydessä tai sen akseptista. Toinen sijoituspaikka hiekanerotukselle on viimeisen kaskadikytketyn lajittimen rejektiin. Hiekan erottelussa saadaan puuaineksen mukana tullut hiekka erotettua, koska oksapesurissa erottuu vain karkein hiekkajae. (Knowpulp. 2020)

Karkeamman lajittelun jälkeen suoritetaan hienolajittelu. Hienolajittelussa erotellaan loput sellumassan sekaan jääneet roskat. Nykyään käytetään kaskadikytkettyjä lajittimia. Kaskadikytkennässä ensimmäisen lajittimen rejekti virtaa seuraavan lajittimen syötöksi. Aksepti kulkee edellisen vaiheen syöttövirtaan. Ensimmäisen lajittimen aksepti kulkee prosessissa eteenpäin. Viimeisen lajittimen rejekti viedään rejektipesurille, jossa roskat erotellaan lopullisesti. (Knowpulp. 2020)

Lajittelusta saatu aksepti kulkee eteenpäin prosessissa ja rejekti kulkee uudelleen käsittelyyn joko jauhamalla tai happidelignifioimalla. Täydellistä lajittelua ei saada aikaan millään lajittimella, vaan akseptia kulkeutuu rejektin mukaan. Rejektin palauttaminen prosessiin mahdollistaa rejektissä olevien kuitujen hyödyntämisen. (Knowpulp. 2020)

## **2.4 Valkaisu**

Valkaisu on keiton jälkeen seuraava vaihe sellunvalmistuksessa. Valkaisun pääasiallinen tarkoitus on tehdä ruskeasta massasta valkoisempaa. Valkaisu tapahtuu poistamalla tai vaalentamalla sellussa olevia värillisiä aineita. Pääasiassa halutaan poistaa jäännösligniiniä eli ligniiniä, jota ei ole keiton aikana saatu hajotettua tai liuotettua. Keiton jälkeen havumassassa on 3–4,5 % ligniiniä, kun taas lehtipuumassassa on 2–3 % ligniiniä. Sellu on keiton jälkeen väriltään tummanruskeaa. Valkaisuvaiheiden jälkeen sellu on väriltään valkoista. (Knowpulp. 2020)

Valkaisu tehdään useammassa vaiheessa ja eri valkaisukemikaaleja hyväksikäyttäen. Monella eri valkaisuvaiheella saadaan haluttu vaaleus ilman,

että saanto kärsii. Kun kaikki valkaistavissa oleva ligniini on valkaistu, sellumassan ISO-vaaleus on yli 88% (Knowpulp. 2020). Valkaisukemikaalit ovat keittoa selektiivisempiä, jolloin voidaan vaikuttaa lopullisiin ominaisuuksiin. Pääasiassa saadaan sellukuitu pysymään pitempänä, kun valkaisukemikaalit reagoivat pääasiassa ligniinin kanssa. (Knowpulp. 2020)

Valkaisukemikaalien reaktiot ligniinin kanssa ovat erilaisia, joten valkaisukemikaalit voidaan lajitella eri ryhmiksi. Kloori (Cl), otsoni (O<sub>3</sub>), peroksidimonorikkihappo (Caa) ja peretikkahappo (Paa) reagoivat ligniinin aromaattisten ligniiniyksiköiden kanssa. Klooridioksidi ja happi reagoivat ligniinin vapaita fenolisia hydroksyyliiryhmiä sisältävien rakenteiden kanssa. Hypokloriitti ja vetyperoksidi eivät reagoi kuin tiettyjen yksiköiden kanssa. (Knowpulp. 2020)

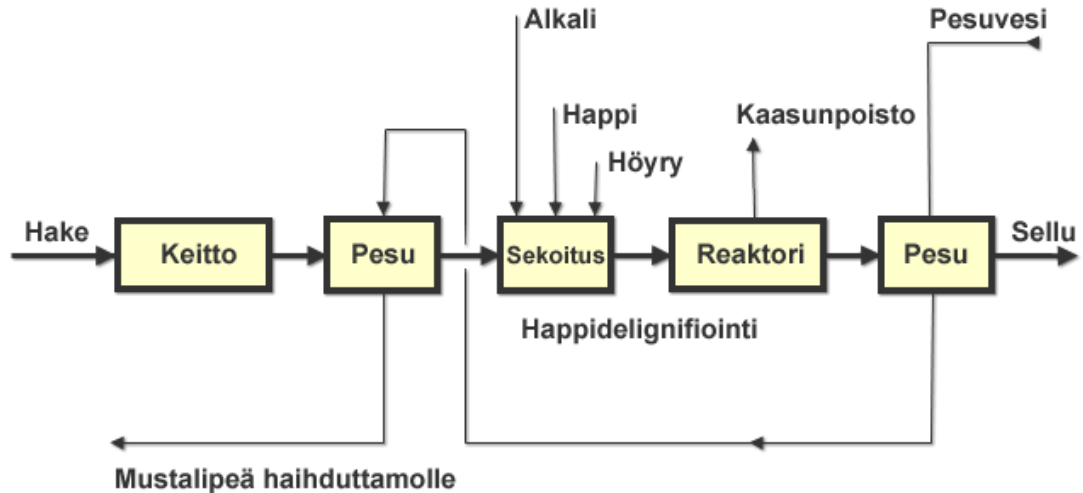
Toisena tärkeänä osana ovat pesut, jotka tapahtuvat jokaisen valkaisu vaiheen jälkeen. Pesuissa poistetaan liuennut ligniini ja valkaisukemikaalit, jolloin seuraava valkaisu vaihe toimii paremmin. Pesut tehdään yleensä DD-pesureille tai pesupuristimilla. Vedenkäytön tehostamiseksi käytetään vastavirtaperiaatetta. Vastavirtapesussa pesuvetenä käytetään seuraavan vaiheen pesusuodosta ja saatu pesusuodos lähtee edelliseen pesuvaiheeseen pesuvedeksi. (Knowpulp. 2020)

Valkaisu kattaa alleen monia eri vaiheita kuten happidelignifiointi, klooridioksidivaiheet, alkalivaiheet, otsonivaiheet, peroksidivaiheet ja perhappovaiheet. Näissä vaiheissa ovat omat valkaisukemikaalit ja olosuhteet. Näin saadaan haluttuja reaktioita ligniinin eri ryhmien kanssa. Käyttämällä eri vaiheita saadaan halutut lopulliset ominaisuudet sellumassalle. (Knowpulp. 2020)

### **3 HAPPIDELIGNIFIINTI**

Happivaihe sijoittuu valkaisuun alkuun. Happivaiheessa hajotetaan ja liuotetaan ligniiniä, jota ei ole keitossa saatu poistettua. Happivaiheen valkaisu perustuu hapen käyttämiseen valkaisukemikaalina emäksisissä olosuhteissa. Happidelignifioinnilla saadaan parempi saanto kuin pelkällä keittämisellä, koska happidelignifiointi on selektiivisempää kuin keitto. Happivaiheella

saadaan poistettua myös muita värillisiä aineita ja epäpuhtauksia. (Knowpulp. 2020)

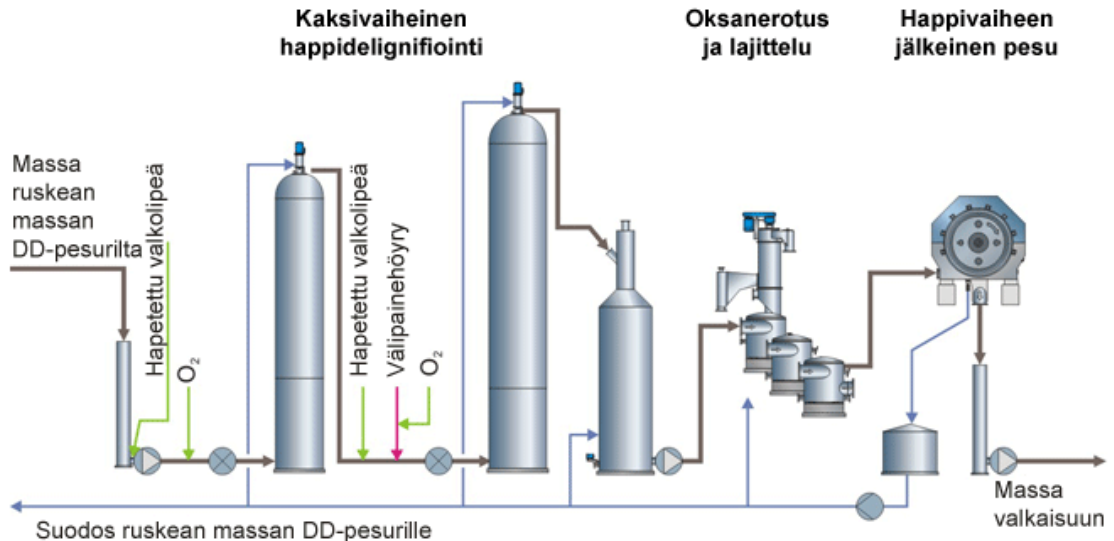


Kuva 1. Happidelignifioinnin virtauskaavio. (Knowpulp. 2020)

Happivaiheen toiminta perustuu hapen käyttöön ligniinin liuottamiseksi. Peruseriaate näkyy yllä olevasta kuvasta. Reaktiot happivaiheessa rikkovat ligniinin rakennetta, jolloin ligniini hajoaa ja pystyy liukenemaan. Liuennut ligniini poistetaan sellusta pesussa. Pienempi ligniinimäärä pienentää seuraavien valkaisu vaiheiden kemikaalikulutusta. (Knowpulp. 2020)

### 3.1 Happidelignifioinnin toteutus käytännössä

Happivaihe eli happidelignifiointi yksinkertaisimmillaan tapahtuu sekoittamalla happea sellun sekaan. Samalla lisätään alkalia pH:n säätelyä varten. Alkalina voidaan käyttää natriumhydroksidiliuosta (NaOH) tai hapetettua valkolipeää ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Reaktiota tehostetaan myös sekoittamalla höyryä, jolloin lämpötila kasvaa. Happi ja sellumassa sekoitetaan ennen valkaisu tornia, jotta reaktiot valkaisu tornissa olisivat optimaaliset. Happivaihe voidaan suorittaa yksi- tai kaksivaiheisena (ks. kuva 2). (Knowpulp. 2020)



Kuva 2. Kaksivaiheinen happivaihe ja siihen liittyvät prosessit. (Knowpulp. 2020)

Sekoitetut sellumassa, happi, natriumhydroksidi ja höyry pumpataan valkaisutorniin, jossa ne muodostavat tulppavirtauksen. Virtaus säädetään niin, että reaktiot ehtivät tapahtua reaktorissa. Happi on tärkeää saada sekoittumaan tasaisesti sellun sekaan, sillä se ei sekoitu valkaisutornissa kulkiessaan. Happi liikenee massan sekaan ja reagoi sellussa olevan ligniinin kanssa. Jos happivaihe tehdään kaksivaiheisesti, ensimmäisen tornin jälkeen pumppauksen yhteydessä lisätään happea ja höyryä. Valkaisutornin tai tornien jälkeen massa viedään pesuvaiheeseen, jossa pestään pois liuennta ligniiniä. (Knowpulp. 2020)

Pesu tapahtuu happivaiheen jälkeen, eli lähtevästä massasta on pesty liuennta ligniini ja hajonneet yhdisteet. Pesu on tärkeä osa kaikkia valkaisuvaiheita, koska siten saadaan säästettyä seuraavan vaiheen kemikaalikulutusta. Valkaisuvaiheiden pesut tapahtuvat yleensä käyttäen seuraavan vaiheen pesusuodosta. Happivaiheen pesuun voidaan käyttää tarvittaessa myös kuumaa vettä tai sekundaarilauhdetta. Happivaiheen pesusuodosta voidaan käyttää samaten keiton jälkeiseen ruskean massan pesuun. (Knowpulp. 2020)

Happivaihe sijoittuu yleensä keiton jälkeisen pesun jälkeen ja ennen muita valkaisuvaiheita. Erilaiset lajittelut voivat olla ennen tai jälkeen happivaiheen. Happivaiheen paikka valitaankin tehtaan mukaan, jolloin sillä saadaan paras mahdollinen vaikutus. (Knowpulp. 2020)

Taulukko 1. Keskimääräisiä arvoja happivaiheesta. (Karhu. 2012)

kappa in	23,1
kappa out	16,5
viskositeetti	921,3
alkaliannos kg/adt	10,7
happikerroin	0,8
happiannos kg/adt	8,2
lämpötila	95 - 97
pH	10,1

Taulukossa 1 on mitattu keskiarvot monen päivän mittaustuloksista, jotta saadaan yleisempi kuva tehtaalla vallitsevista arvoista. Karhun työssä (2012) oli eroteltu kaksi osiota pH:n mukaan. Niistä on tehty keskiarvot taulukkoon 1.

### 3.2 Happivaiheen kemia

Happivaiheen toiminta perustuu hapen ja ligniinin välisiin reaktioihin. Happi ja emäksiset olosuhteet tuottavat tilan, jossa ligniinin on mahdollista hajota ja liueta. Hapen reaktiot muodostavat radikaaleja, jotka hajottavat ligniiniä ja hiilihydraattiketjuja. Hajonneet ligniiniyhdisteet liukenevat, jolloin ne on mahdollista poistaa sellusta. (Knowpulp. 2020)

#### 3.2.1 Prosessin säätely

Alkalin säätely on tärkeä osa happivaiheen onnistumista. Oikea pH-arvo takaa haluttujen reaktioiden aikaansaamiseen. Alkalin säätelyyn käytetään joko natriumhydroksidiliuosta (NaOH) tai hapetettua valkolipeää, jossa natriumsulfidi on hapettunut (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Hapetettu valkolipeä takaa, että natriumsulfidi ei hapettuisi reaktion aikana. Hapetetun valkolipeän käyttö ei myöskään muuta tehtaan natrium-rikkitasapainoa. (Knowpulp. 2020)

Alkalin annostukseen käytetään seuraavaa kaavaa:



*Alkaliannos =*

*(valkaisuainemattoman massan kappaluku – tavoitekappaluku) ×  
kappakerroin (1)*

Jossa tehdaskohtainen kappakerroin on koivumassoilla yleensä 2–3.

Happea lisätään prosessiin, niin että happi ei lopu kesken prosessin. Siksi hapen määrä lasketaan alkalin mukaan, niin että jää jonkin verran ylimääräistä happea. Happea säädetään alkaliannoksen mukaan seuraavalla kaavalla:

*Happiannos = kerroin × mitattu alkaliannos (2)*

Kerroin vaihtelee 0,8–1 välillä tehtaasta riippuen.

Hapen avulla nostetaan myös painetta reaktorissa. Paine parantaa hapen liukoisuutta. Hapen liukoisuus huononee lämpötilan kasvaessa ja alkalisissa olosuhteissa, joten paineen nosto on välttämätöntä. Painetta kasvatetaan 3–8 bar alkaliannoksen mukaan. (Knowpulp. 2020)

Reaktioaikana happivaihe on 20–80 minuuttia riippuen happivaiheen tyypistä. Aikaan vaikuttavat massan sakeus ja tornin koko. Lämpötila happivaiheen aikana on 80–110 °C riippuen happivaiheen tyypistä. Kaksivaiheisella happivaiheella ensimmäisen tornin lämpötila on 80–95 °C ja toisen valkaisuainetornin lämpötila on 80–105 °C. Korkeammalla lämpötilalla tai pitemmällä läpimenoajalla saadaan vähennettyä ligniinin määrää viskositeetin kustannuksella. Lopullinen aika riippuu myös massan sakeudesta ja tornin mitoista. (Knowpulp. 2020)

Happivaihe voidaan suorittaa joko korkeassa sakeudessa 25 – 30 % tai keskisakeudessa 8 – 15 %. Keskisakeudessa hapen diffuusio vaikeutuu, jolloin vaaditaan parempaa sekoitusta. Korkeasakeus voi tuottaa ongelmia prosessin ajossa. Tehtaan säädöistä riippuen voidaan haluta tehokkaampaa aineensiirtoa tai helpommin ajettavaa prosessia. Nykyään keskisakeudessa toimivat happivaiheet ovat yleisempiä. (Knowpulp. 2020)

### **3.2.2 Epäpuhtaudet**

Selluun liuenneet aineet kuluttavat happea ja siten haittaavat happidelignifiointia. COD-pitoisuus kertoo liuoksen kemiallisen

hapenkulutuksen. Mitä enemmän liuoksen COD on, sitä enemmän happea kuluu hyödyllisten reaktioiden sijaan reaktioihin liuenneiden aineiden kanssa. (Knowpulp. 2020)

Siirtymämetallit vaikuttavat happivaiheessa monin tavoin. Niitä kulkeutuu prosessiin puuaineksen seassa ja veden mukana. Metallit muodostavat radikaaleja toimiessaan katalyytteinä. Muodostuvat radikaalit hajottavat ligniiniä ja selluloosakuituja. (Knowpulp. 2020)

Siirtymämetallit aiheuttavat epäsuotuisia radikaaleja hajottaessaan peroksiedeja. Muodostuvat hydroksyyli-radikaalit pilkkovat selluloosaketjuja, jolloin saanto pienenee. Siirtymämetallit ovat yleensä ligniinin komplekseja, joten ne reagoivat ligniinin kanssa. Ligniinin vähentyessä muodostuvat radikaalit reagoivat sellukuitujen kanssa. (van Heiningen. 2017; Knowpulp. 2020)

Kaikki siirtymämetallit eivät vaikuta samalla tavalla. Kupari, rauta ja koboltti muodostavat radikaaleja, jotka hajottavat sekä ligniiniä että sellukuituja. Mangaanin vaikutukset eivät ole yksiselitteiset, koska sen muodostamat radikaalit voivat olla selektiivisiä. Selektiivisyys riippuu mangaanin ja magnesiumin ionien suhteesta. Magnesium-ionien määrää voidaan säädellä lisäämällä magnesium suolaa ( $MgSO_4$ ). Magnesiumin käyttö antaa paremmat edut havumassoilla kuin lehtimassoilla. (Knowpulp. 2020)

Eteenkin lehtipuumassoissa löytyvä hekseeniuronihappo (HexA) koostuu hemiselluloosaryhmistä. HexA:t vaikuttavat kappalukuun kuten ligniinikin, eli ne nostavat sitä. Happi tai vetyperoksidi eivät vaikuta hekseeniuronihappoihin, joten niitä ei saada poistettua happivaiheessa. Hekseeniuronihapot voidaan poistaa sellumassasta happamalla hydrolyysillä. (Knowpulp. 2020)

Hekseeniuronihappoja muodostuu sellumassan ksylaanista, kun olosuhteet ovat kuumat ja alkaliset. Ksylaanin 4-O-metyyyliglukuronihapporyhmät muuttuvat hekseeniuronihapoksi ja metanoliksi. Hekseeniuronihappoja esiintyy lehtipuumassoilla, kuten koivu- ja eukalyptussellussa. Hekseeniuronihapot nostavat mitattavaa kappalukua kuluttamalla mittauksen kaliumpermanganaattia. HexA:t kuluttavat myös tiettyjä valkaisukemikaaleja,

kuten klooridioksidia ja otsonia. Hekseeniuronihapot voidaan poistaa A-vaiheessa kuumassa ja happamalla prosessilla happivaiheen jälkeen. (Palsanen & Sundquist. 2011)

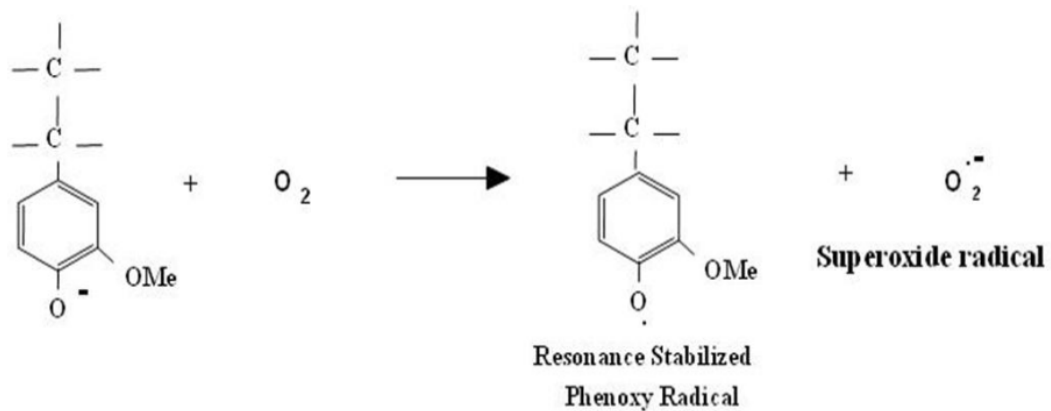
### 3.2.3 Hapen reaktiot

Happi on pääasiallinen reaktiokemikaali happidelignifioinnissa. Hapen reaktiivisuutta korotetaan nostamalla lämpötilaa ja pH:ta. Happi vaatii vähintään 75–80 °C, jotta sen reaktiivisuus kasvaa haluttuun tasoon. Alkalia on syytä olla tarpeeksi, jotta reaktiot käynnistyvät ja pH pysyy reaktion aikana tarpeeksi korkealla. Syntyvät reaktiotuotteet laskevat pH:ta. Reaktiot tapahtuvat kahdessa vaiheessa, joista ensimmäinen on nopeampi. Mitä pitempään tai kovemalla lämmöllä happivaihetta ajetaan, sitä enemmän ligniiniä poistuu. Happivaiheen pitkittyessä saanto pienenee hapen reagoiessa myös sellukuitujen kanssa. (Knowpulp. 2020)

Happi reagoi ligniinin vapaiden fenolisten hydroksyyliyhdyntien kanssa. Reaktiot muodostavat radikaalien ketjureaktioita. Ketjureaktiot hajottavat ligniinin rakennetta. Hapen toiminnan parantamiseksi reaktiolämpötilaa kasvatetaan happivaiheessa. Ligniinin liuottamisen tehostamiseksi pH:n tulee olla vahvasti emäksinen. Emäksiset olosuhteet mahdollistavat radikaalien muodostumisen, jolloin happi pääsee reagoimaan. Oikeissa olosuhteissa happi kykenee pelkistymään vedeksi. Pelkistymisreaktioiden aikana muodostuu peroksidi- ja hydroksidiradikaaleja. Muodostuvat radikaalit reagoivat niin ligniinin kuin sellukuitujen kanssa. (Knowpulp. 2020)

Happi pelkistyy vedeksi vaiheittain. Jokaisen pelkistymisreaktion aikana happi luovuttaa yhden elektronin. Hapesta muodostuu pelkistymisreaktioiden aikana monia välimuotoja. Ensin happimolekyyli ( $O_2$ ) muuttuu peroksyyliradikaaliksi ( $HO_2^-$ ), joka muodostaa superoksidiradikaalin ( $O_2^{\bullet-}$ ). Seuraavassa pelkistymisreaktiossa muodostuu vetyperoksidia ( $H_2O_2$ ), joka muodostaa peroksidiradikaalin ( $HO_2^-$ ). Viimeisessä välivaiheessa vetyperoksidi on pelkistynyt yhdeksi vesimolekyyliksi ( $H_2O$ ) ja hydroksyyli- radikaaliksi ( $HO^{\bullet}$ ), joka muodostaa oksyyli- radikaalin ( $O^{\bullet-}$ ). Lopullinen pelkistysreaktio muuttaa oksyyli- radikaalin vedeksi. Siis pelkistysreaktioiden aikana happimolekyyli ( $O_2$ ) pelkistyy kahdeksi vesimolekyyliksi ( $2 H_2O$ ). (TKK. 2)

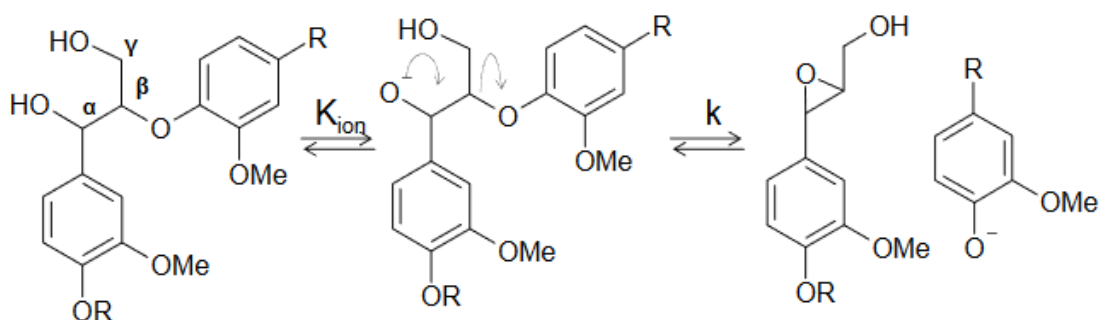
## Initial Reaction of O<sub>2</sub> Delignification



Kuva 3. Alkureaktiot hapella happivaiheessa. (van Heiningen. 2017)

Happivaiheen reaktiot alkavat, kun happi molekyyli yhdistyy fenolisten ligniiniyhdisteiden kanssa pH:n ollessa yli 10,5. Reaktiossa muodostuu radikaali ligniinin rengasrakenteeseen ja Superoksidiradikaali (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), niin kuin ylläolevasta kuvasta näkyy. Superoksidiradikaali reagoi ligniinin fenoksidiradikaalin kanssa. Muodostuu ketjureaktio, jolloin rengasrakenne aukeaa ja ligniinin liukenevuus nousee. Superoksidiradikaali voi diffundoitua pienen matkan ennen reaktiota. Superoksidiradikaali ei reagoi hiilihydraattien kanssa, mutta se voi pelkistyä hydroksyyli-radikaaliksi. (van Heiningen. 2017)

## Cleavage of β-O-4 linkage Non-phenolic lignin structures



Kuva 4. β-O-4 sidoksen katkeaminen fenolittomilla ligniiniyhdisteillä. (TKK. 2)

Hydroksyyliiradikaali pilkkoo  $\beta$ -O-4 sidoksia, jolloin muodostuu fenolisia ligniiniyhdisteitä. Kuvassa 4 näkyy, mitkä rakenteet reagoivat.

Hydroksyyliiradikaali ei ole yhtä selektiivinen kuin superoksidiradikaali, joten se voi pilkkoa myös selluloosaketjuja. (van Heiningen. 2017)

Happi reagoi  $\alpha$ - tai  $\gamma$  hiilen hydroksyyliiryhmien kanssa muodostaen hydroksyyliiradikaaleja. Radikaalit reagoivat  $\beta$  aryylin eetterisidoksen kanssa, jolloin  $\beta$ -O-4 sidos katkeaa. Sidoksen katketessa muodostuu fenolista ligniiniä. (TKK. 1)

Hiilihydraattien reaktiot voidaan jakaa glykosididosten katkeamiseen ja päätepilkkoutumiseen. Happidelignifioinnissa glykosididosten katkeamista tapahtuu enemmän kuin päätepilkkoutumisreaktioita. Hydroksyyli radikaali reagoi hiilihydraatin rengasrakenteen kanssa. Syntyvä ketjureaktio katkaisee glykosididoksen, jolloin hiilihydraattiketju katkeaa. Lopulta muodostuu pelkistävä pääteryhmä hiilihydraattiketjun päähän, joka lopettaa päätepilkkoutumisen kyseiseltä hiilihydraattiketjulta. (TKK. 2)

Happidelignifiointiin vaikuttavat monet muuttujat. Näitä muuttujien vaikutuksia voidaan mitata kineettisellä kaavalla, joka on seuraava:

$$r = 5 \times 10^4 e^{-\frac{5,31 \times 10^4}{RT}} [OH^-]^{0,42} [P_{O_2}]^{0,44} L_c \quad (3)$$

Missä  $r$  on delignifioitumisaste (mg/g sellua/min)

$T$  on reaktiolämpötila (K)

$[OH^-]$  on natriumhydroksidi konsentraatio (g/l)

$[P_{O_2}]$  on hapen paine (psia)

$L_c$  on jäännösligniinin määrä, jossa on otettu huomioon HexA:n määrä (mg/ g sellua)

(van Heiningen. 2017)

Kaavasta nähdään eri asioiden vaikutukset hapen ja jäännösligniinin väliseen reaktioon. Happidelignifikaatioon vaikuttaa fenolisten ligniiniyhdisteiden,

alkalin ja hapen määrä. Lisäksi lämpötilan vaikutus otetaan kineettisessä kaavassa huomioon.

### 3.2.4 Selektiivisyys

Selektiivisyys kertoo, kuinka paljon hapen reaktioista tapahtuu ligniinin kanssa. Happi reagoi hieman myös sellukuitujen kanssa, jolloin sellukuidut katkeavat ja viskositeetti laskee. Viskositeetti tulee paremmaksi täysin pestyllä massalla kuin osittain pestyllä massalla. Keitosta peräisin olevat pesuhäviöt haittaavat happivaihetta kuluttamalla alkalia ja happea keitossa liuenneisiin uuteaineisiin. Jos keitosta tulevan kuiva-aineen määrä kasvaa yli 100 kg/t, niin happivaiheen toiminta heikkenee merkittävästi (Knowpulp. 2020)



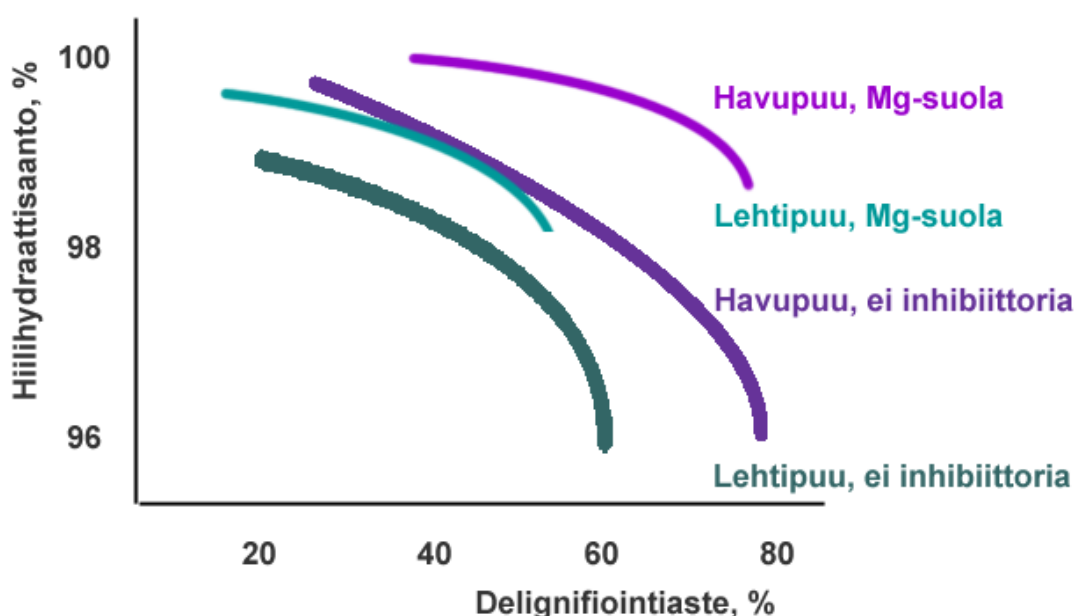
Kuva 5. Happidelignifioinnin ja jatkettun keiton vaikutus massan viskositeettiin. (Knowpulp. 2020)

Happidelignifioinnin avulla päästään kuvan mukaan parempaan viskositeettiin samalla kappaluvulla. On siis hyödyllisempää käyttää happivaihetta keiton jälkeen jäännösligniinin poistoon, kuin jatkaa keittoa. (Knowpulp. 2020)

Metallit huonontavat happivaiheen selektiivisyyttä. Metallionit muodostavat happivaiheessa katalyyttisesti radikaaleja. Muodostuvat radikaalit ovat

vähemmän selektiivisiä kuin alkalisissa olosuhteissa muodostuvat radikaalit. Esimerkiksi siirtymämetallit kuten koboltti, kupari ja rauta heikentävät happivaiheen selektiivisyyttä. Mangaanilla voi olla selektiivisyyttä parantavia vaikutuksia, mutta se tummentaa sellumassaa. Magnesiumin suolaa voidaan käyttää inhibiittorina happivaiheessa epäedullisten reaktioiden estämiseksi. Magnesiumsuolan käyttö on tehokkaampaa havusellulla kuin lehtipuusellulla. (Knowpulp. 2020)

### Inhibiittorin vaikutus sellun hiilihydraattisaantoon happidelignifioinnissa



Kuva 6. Inhibiittorin vaikutus sellun hiilihydraattisaantoon happidelignifioinnissa. (Knowpulp. 2020)

Magnesiumsulfaattia ( $\text{MgSO}_4$ ) käytetään parantamaan sellumassan viskositeettiä. Magnesiumsulfaatti ( $\text{MgSO}_4$ ) parantaa happidelignifioinnin selektiivisyyttä 0,05–0,1 %:n annoksella. Selektiivisyyden paranemisen oletetaan johtuvan  $\text{Mn}^{2+}$  ja  $\text{Fe}^{2+}$  ionien reaktioista magnesiumhydroksidin ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) kanssa, jolloin haitalliset metalli-ionit vähenevät. Toinen syy selektiivisyyden paranemiseen on, että  $\text{Mg}^{2+}$  ionit muodostavat komplekseja selluloosan karbonyyliryhmien kanssa, jolloin radikaalit eivät pääse reagoimaan. (van Heiningen. 2017)

Magnesiumsulfaatti lisätään massan sekaan ruskean massan pesun jälkeen. Tällöin sillä on aikaa levittyä sellukuituihin. Lisättävä magnesiumsulfaatti on

liuotettu veden kanssa. Normaaliannos on 0,2–0,5 paino-% per kuiva sellu. Lisätyn magnesiumsulfaattiliuoksen sakeus on 150 g/l. (Knowpulp. 2020)

### 3.3 Happidispersion rooli delignifioinnissa

Parempi happidispersio mahdollistaa paremman hapen aineensiirron. Mitä paremmin happi liukenee sellun sekaan, sitä enemmän mahdollisia reaktioita tapahtuu ligniinin ja hapen välillä. Hapen liukenemista tehostetaan mahdollisen dispergointiaineen avulla ja parantamalla hapen liukoisuutta nostamalla painetta. (Knowpulp. 2020)

Jotta halutut reaktiot pääsisivät tapahtumaan, täytyy hapen ensin liueta nesteeseen ja diffuntoitua nesteessä kuitujen lähelle. Kuituun päästäkseen hapen täytyy diffuntoitua kuidun ympärillä olevan liikkumattoman nestekerroksen läpi ja lopulta imeytyä itse kuituun. Aineensiirron parantamiseksi diffuusionopeutta on nostettava ja kuidun ympärillä olevaa liikkumatonta nestekerrosta pienennettävä. (Knowpulp. 2020)

Sekoituksen avulla saadaan happikuplat hajotettua pieniksi, jolloin kuplat leviävät tasaisesti massan sekaan. Tasainen happidispersio pienentää keskimääräistä kuitujen ja happikuplien välistä matkaa. Samalla hapen aineensiirtonopeus kasvaa. (Knowpulp. 2020)

Hapen liukoisuudelle on olemassa kaava. Henryn laki ilmoittaa liukenevan kaasun määrän riippuvan Henryn vakiosta ja liukenevan kaasun osapaineesta. Henryn laki kertoo hapen aineensiirtoon vaikuttavista tekijöistä seuraavasti:

$$C = k_H p_O \quad (4)$$

missä  $c$  on liuenneen hapen konsentraatio

$k_H$  on Henryn vakio

$p_O$  on hapen osapaine

Henryn vakio voidaan määrittää monella eri kaavalla riippuen määrittelytyypistä. Eri määrittelyissä voidaan painottaa esimerkiksi lämpötilan vaikutusta



tai konsentraatioiden eroja. Henryn vakiolle annetut arvot vaihtelivat  $1.2 \times 10^{-5}$  -  $1.3 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{Pa}}$  välillä, kun liuottimena oli käytetty vettä. (Sander. 2015)

#### 4 KOKEELLINEN OSA

Jotta dispergointiaineen toimintaa happivaiheessa saataisiin tarkasteltua, piti suorittaa testejä. Varsinaiset testaukset tehtiin Quantum Mark -reaktorilla ja mittaukset suoritettiin testeistä saaduista massoista. Quantum Mark -reaktorilla päästiin lähelle happivaiheen parametrejä. Pienemmällä mini-Markilla suoritettiin kuplakokoon liittyviä mittauksia. Kuplakokoa tutkiessa happivaihetta vastaavia olosuhteita ei haluttu, vaan vertailtiin kahta dispergointiainetta keskenään.

Varsinaiset mittaukset tehtiin täysin pestylle ja osittain pestylle massalle. Osittain pestyjen massojen pesuprosentit olivat 75 % ja 50 %. Dispergointiaineen määrät olivat 0,5 %, 0,2 % ja 0,1 % sekä osittain pestyille massoille tehtiin testit ilman dispergointiainetta. Testien aikana oli 7 bar paine ja lämpötila 90 °C. Paine muodostettiin reaktoriin hapen avulla vastaamaan happivaiheen olosuhteita. Testin pituus oli 90 minuuttia ja mittapisteitä otettiin 10, 20, 40, 60 ja 90 minuutin kohdalla. Massaa oli 3400 g per testi ja se oli n. 10 % sakeudessa.

Testin teko aloitettiin valmistamalla testimassa. Mitattiin ja mahdollisesti pestiin oikea määrä massaa. Massaan lisättiin sen jälkeen natriumhydroksidia, jotta päästiin haluttuun pH-arvoon. Reaktoriin lisättiin D-lig annos. Reaktorin kansi suljettiin ja reaktori paineistettiin hapella. Testin alussa reaktoria sekoitettiin dispersion aikaansaamiseksi. Testatuista massoista mitattiin kappaluku, viskositeetti, vaaleus ja COD.

##### 4.1 Testit Quantum Mark -reaktorilla

Happivaihetta simuloitiin Quantum Mark -reaktorilla, jotta saataisiin tuloksia oikeaa prosessia vastaavissa olosuhteissa. Alla luetellaan vaiheet, joilla testit suoritettiin.

#### 4.1.1 Massan pesu

Massan pesu tapahtui laimennus sakeutus periaatteella. Täysin pestyä massaa valmistettiin pesemällä O<sub>2</sub>- syöttö massaa viirapussissa, kunnes pesusuodos oli väritöntä. Osittain pestyjä massoja valmistettiin lisäämällä ionivaihdettua vettä pestävän massan mukaan. Ylimääräistä vettä suodatettiin viirapussissa, kunnes päästiin alkuperäiseen 10 % sakeuteen. 50 % pestyyn massaan lisättiin saman verran vettä kuin massaa ja 75 % pestyssä lisättiin kaksinkertainen määrä vettä massaan nähden. Osittain pestyistä massoista otettiin purkillinen suodosta talteen COD-mittausta varten.

#### 4.1.2 Massan esivalmistelut

Sakeuden määrittämisen jälkeen varmistettiin oikea pH-arvo massalle. Testimassojen emäksisyys yritettiin saada n.12.5–12,7 pH-asteikolla. Natriumhydroksidia käytettiin emäksisyyden säätöön. Oikea määrä natriumhydroksidia punnittiin ja liuotettiin pieneen määrään vettä. Liuos lisättiin massaan ja sitä sekoitettiin perusteellisesti. Emäksisyys varmistettiin testimassan suodoksesta ennen varsinaista testiä.

Testissä oli tärkeänä ominaisuutena oikea lämpötila. Testimassa siirrettiin kattilaan, jossa sitä lämmitettiin. Testimassaa lämmitettiin ja lämpötilaa tarkastettiin lämpömittarin avulla. Lämmitys lopetettiin, kun massa oli keskimäärin 95 °C, jolloin testin aikana lämpötila olisi 90 °C. Mark-reaktorissa on lämmityskierto, joka ylläpitää lämpöä reaktorissa testin aikana. Lämmityskierto kytkettiin päälle hyvissä ajoin ennen testiä, jotta lämmityskierron öljy ehti lämmitä.

#### 4.1.3 Varsinainen testi

Testimassa siirrettiin esilämmitettyyn Mark-reaktoriin massan lämmityksen jälkeen. Testattava dispergointiaine lisättiin vasta reaktorissa massa juuri ennen testiä. Kansi suljettiin ja reaktiotila huuhdeltiin hapella. Reaktiotila suljettiin ja paineistettiin hapella seuraavaksi. Paine tarkistettiin vielä ennen sekoituksen aloitusta. Varsinainen testi aloitettiin sekoittamalla massaa n. minuutin ajan, jolloin dispersioaine ja massa sekoittuvat keskenään. Samalla

happikuplat jakaantuvat massan sekaan. Jokaisesta testiajasta otetaan mittauspisteitä 10, 20, 40, 60 ja 90 minuutin kohdalta. Näytteenoton ajan sekoitettiin hitaasti sellua reaktorin sisällä. Näytteenoton jälkeen sekoitettiin sellua täydellä teholla 15 sekunnin ajan. Välisekoituksen tarkoitus on näytteenoton aikana helpottaa massan kulkua. Näytteenoton jälkeen sekoitetaan, jotta saadaan massa taas tasaisesti reaktiotilaan.

Jokaisesta näytteestä otettiin pH lukemat heti kokeen jälkeen. Näytemassat pestiin pH:n mittauksen jälkeen. Pesu tehtiin bychner-suppilon avulla. Samalla kuivattiin massaa mahdollisimman paljon imun avulla. Saaduista näytteistä mitattiin sakeus, jonka avulla mitattiin edelleen kappaluvut ja vaaleudet.

#### **4.1.4 Mini-Markin testit**

Varsinaisten kokeiden lisäksi tehtiin lisäkokeita pienemmällä sekoittimella eli mini-Markilla ja kuplakameralla. Pienempi mini-Mark sekoitin täytettiin halutulla massalla ja lisäainemäärällä. Sekoituksen aikana kuplakamera ottaa kuvia sekoittimen sisältä. Kuvista analysoidaan kuplien koko ja määrä. Kokeissa käytetty massa oli samaa kuin varsinaisissa kokeissa eli täysin pestyä ja 75 % pestyä massaa. 50 % pestyä massaa ei tutkittu mini-Markilla.

Testeissä käytettiin 10 % sakeudessa olevaa pestyä O<sub>2</sub>-syöttö massaa. Massaa käytettiin n.561 g per testi. käytetty määrä vastasi n. 10 % kaasutilavuutta reaktorissa. Dispergointiainetta lisättiin testimassan kuiva-aine määrää kohti. D-ligin määrä vaihteli 4–0 %:n välillä. DISPX:n Määrä vaihteli 0,75–0 % välillä. Massaa ei lämmitetty kuplakokeita varten, vaan testit tehtiin huoneenlämpöisellä massalla.

Testi aloitettiin lisäämällä reaktoriin massaa oikea määrä ja tiivistämällä sitä hieman. Seuraavaksi lisättiin haluttu määrä dispergointiainetta. D-lig lisättiin pipetillä reaktoriin ja DISPX punnittiin ja lisättiin reaktoriin. Kansi asetettiin ja kiristettiin paikoilleen seuraavaksi. Sekoitus tehtiin porakoneella, joka kiinnitettiin roottorin akseliin. Kuplakameran säädöt asetettiin tietokoneella. Kuplakamera kytkettiin kuvaamaan ja sekoitettiin 3 minuutin ajan. Sekoitus lopetettiin ja kuvaus lopetettiin. Saadut kuvat analysoitiin testin jälkeen. Ohjelma kokosi analysoidut tiedot excel-tiedostoon.

## 4.2 Käytetyt laitteet

Opinnäytetyön aikana käytettiin monia laitteita testeihin ja mittauksiin. Osa laitteista oli välttämättömiä testeissä ja osa nopeutti tuloksien saantia. Tässä osiossa luetellaan ja esitellään merkittävimmät laitteet, joita käytettiin testeihin ja mittauksiin.

### 4.2.1 Quantum mark -reaktori

Tärkein opinnäytetyössä käytetty testauslaite oli Quantum Mark -reaktori. Kyseisellä laitteella tehtiin happivaihetta vastaavat testit eri parametreilla.



Kuva 7. Quantum mark -reaktori.

Quantum Mark -reaktori on panosreaktori. Reaktorissa on sekoitin sekä useita mittausinstrumentteja, kuten paine ja lämpötila. Reaktorin kylkeen oli mahdollista liittää kuplakamera mahdollisia testauksia varten. Lisäksi reaktorin kannessa on monia yhteitä, joita pitkin saadaan lisättyä happea tai muita aineita reaktoriin kokeen aikana.

Reaktoritila on päällystetty kauttaaltaan pinnoitteella. Pinnoite lisää reaktorin korroosion kestoa ja siten pidentää sen elinkaarta. Pinnoite on tärkeä, kun reaktorissa käytetään erityisen reaktiivisia aineita.

Mark-reaktorin sekoitin voidaan vaihtaa. Sekoittimia on mm. sahalaitaisia ja tasalaitaisia. Testeissä käytettiin tasalaitaista sekoitinta. Testeissä käytettiin lisäksi sekoituksen lisäämiseksi ylimääräisiä sekoitusripoja. Rivat oli tehty valmiiksi paketiksi, joka oli mahdollista nopeasti asettaa reaktoriin.

Staattoripaketissa oli neljä ripaa ja niitä yhdistävä kehä. Paketti asetettiin reaktoriin painamalla paketti valmiiksi täytettyyn reaktoriin, jolloin rivat asettuvat reaktorin reunoille ja reaktorin kansi pitää paketin paikoillaan.

Reaktorin ympärillä on öljykiertoinen lämpöhaude, jonka avulla saadaan testin ajaksi haluttu lämpötila. Öljy kiertää lämmityslaitteen ja reaktorin välillä kumisia putkia pitkin. Lämmityslaitte koostuu sähköisestä lämmittimestä ja öljysäiliöstä. Lämmitin lämmittää säiliössä olevan öljyn haluttuun lämpötilaan. lämmin öljy pumpataan reaktorin ympärillä olevaan lämpöhauteeseen. Lämpöhaude on eristetty jonkinlaisella eristysvillalla, jonka päälle on vielä asennettu metallinen suoja.



Kuva 8. Quantum mark -reaktori sekoitusroottori ja reaktiotila.

Mark-reaktorin sekoitinta käytetään sähkömoottorin avulla. Sekoitusta voidaan säätää haluttuun nopeuteen. Reaktorin kansi avataan ja suljetaan hydraulisen männän avulla. Reaktorissa on o-rengas tiivisteet kannen tiivistämistä varten. Kanteen on asennettu mittausinstrumentit. Kannessa on eristysvilla samalla tavoin kuin reaktorissa.

Reaktorin pohjassa on poistoventtiili näytteenottoa ja puhdistusta varten. Venttiilissä on kiinni poistoletku, joka mahdollistaa näytteen ottamisen myös paineistetusta reaktorista. Letkun päässä on myös erillinen venttiili, jolla rajoitetaan massan virtausta näytettä ottaessa.

#### 4.2.2 Mini-Mark

Toinen käytetty testauslaite oli mini-Mark, eli Quantum Mark -reaktoria pienempi sekoitin, johon kuplakamera oli kytkettynä. Mini-Markilla voidaan tutkia nopeasti pieniä määriä massaa kerrallaan. Opinnäytetyössä mini-Markilla testattiin kuplanmuodostusta DISPX:llä ja D-lig:llä eri dispergointiaine määrillä.



Kuva 9. Mini-Markin reaktiotila ja kuplakamera.

Mini-Markin rakenne koostuu pienestä porakoneella pyöritettävästä sekoittimesta ja sekoituskammioista. Sekoituskammiossa on paikka kuplakameralle. Mini-Mark soveltuu vain kuplakameran käyttöön. Kuplakameralle on oma yhde, joka on tiivistetty. Kuplakamera ottaa kuvia sekoituskammion ulkokehältä kameran linssin alueelta. Mini-Markkiin ei ollut tehty muita yhteitä instrumenteille opinnäytetyön aikana. Kammiossa on myös kolme kappaletta metallisia staattori ripoja. Staattoreina toimivat rivat tehostavat sekoitusta.



Kuva 10. Mini-Markin kansi ja sekoitusroottori.

Sekoitusroottori on kiinni mini-Markin kannessa laakerin avulla. Sekoitusroottorin kärki tukeutuu mini-Markin pohjassa olevaa syvennystä vasten sekoituksen aikana. Laakeri on tiivistetty, jotta reaktorikammio pysyisi mahdollisimman tiiviinä testien aikana. Kannessa on lisäksi kumitiiviste. Kansi kiinnitetään kolmella mutterilla kannessa olevien reikien ja mini-Markissa olevien pulttien avulla.

### 4.3 Laboratorio-laiteet

Näytteiden mittauksessa käytettiin kuitulaboratorion mittausrakenteita. Mittalaitteita oli mm. erilaiset laboratoriovaat, kuivaukseen käytetyt lämmityslaitteet tai linko, kappatitraattori ja viskositeettimittari. Massan sakeuksien selvittämisessä tarvittiin erilaisia laboratoriovaakoja sekä kuivauslaitteita. Massaa kuivattiin sakeutta varten kaksipuoleisella lämmitysgrillillä. Isompien erien kuivauksessa mm. pesun jälkeen käytettiin linkoa.

#### 4.3.1 Kappatitraattori

Kappatitraattori oli Mettler Toledo merkinen automaattititraattori joka oli säädetty mittaamaan kappalukuja massanäytteistä. Titraattorin yhteydessä oli automaattinen näytteenvaihtaja useammalle näytteelle. Näytteenvaihtaja oli samaa merkkiä titraattorin kanssa. Näytteenvaihtajan toiminta perustui pyörivään näytepöytään ja liikkuviin mittausrakenteisiin. Mittausrakenteita ovat pH-anturi, kemikaalin lisäysputket, sekoitin ja poistoputki.



Kuva 11. Kappatitraattori.



Näytteistä piti saada kuiva-aine pitoisuus selville titraattoria varten. Seuraavaksi mitattiin näytteet niin, että kuiva-ainetta oli 2 g. Näytteet asetettiin näytopöydälle lasisiin mittausastioihin. Mittauksen aikana instrumentit laskeutuvat lasiin ja sekoittavat, lisäävät kemikaaleja ja mittaavat. Mittaus vastaa kappaluvun standardi mittausta. Mittauksen standardi on ISO 302-1981 (E). Mittaukseen jälkeen instrumentit nousevat ja instrumentit puhdistetaan sekä huuhdellaan automaattisesti. Pöytä pyörähtää seuraavaan näytteeseen ja tekee mittauksen. Valmiit tulokset näkyvät koneen näytöltä.

#### 4.3.2 Viskosimetri

Viskositeetin mittaamiseen opinnäytetyössä käytettiin tietokone avustettua viskosimetriä. Viskosimetri mahdollisti tarkat mittaustulokset ja nopeamman mittaus prosessin. Laite on malliltaan Viscomat II. Laite noudattaa standardia viskositeetin mittauksessa. Standardi on ISO 5351/1-1981 (E).



Kuva 12. Viskometri.

Viskometrillä mittaaminen aloitettiin käynnistämällä tietokone ja viskometriin kuuluvat laitteet, kuten vaaka, lämpöhaude ja itse viskometri. Mittaus aloitettiin

punnitsemalla näytteet näytepulloihin. Vaaka antaa tulokset suoraan tietokoneella olevalle ohjelmalle. Ohjelma käyttää saatuja arvoja tuloksien laskentaan.



Kuva 13. Viskosimetrin vesihaude ja pumput.

Näytepulloihin lisätään vettä CED:tä ja kuparin paloja. Vesi ja CED toimivat liuottimena näytteen kuiduille ja kuparin palat auttavat sekoituksessa hajottamaan ja sekoittamaan näytettä. Näytteitä sekoitetaan erillisessä tärysekoittimessa. Näytteet lämmitetään ennen mittausta 25 °C lämpötilaan laitteen vesihauteessa. Samalla vesihauteella lämmitetään myös itse viskosimetrin kapilaarit.

Varsinainen mittaus perustuu näytteen valumisaikaan viskosimetrin kapilaarissa. Ajan mittaukseen käytetään kapilaareissa olevia optisia sensoreita. Optiset sensorit havaitsevat näytteen yläpinnan kapilaarin sisällä. Kapilaarissa on kaksi sensoria, joiden avulla saadaan mitattua valumisaika tietylle näytteelle.

Näyte imetään kapilaariin imupumpun avulla. Pumppu on kytketty kapilaarien yläpään. Näyte imetään kapilaariin siten että sen pinta ylittää ylemmän

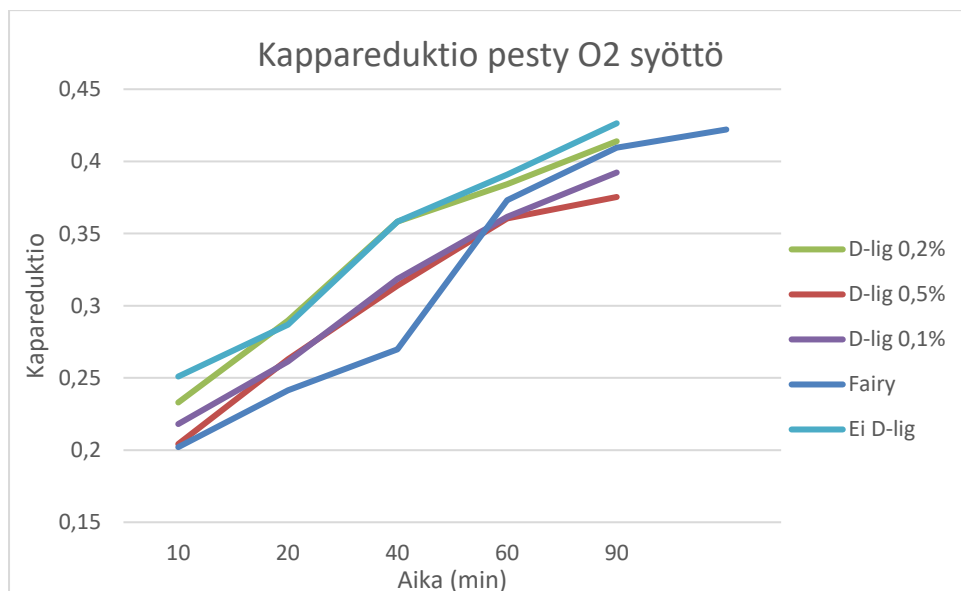
optisen sensorin. Kun näyte valuu ylemmän optisen sensorin ohi alkaa ohjelma mitata aikaa. Alempi sensori lopettaa ajanoton. Ohjelma laskee saadun ajan ja mitatun massan avulla näytteelle viskositeetin.

## 5 TEHDYT HAVAINNOT

Testeistä saaduista massoista tehtiin mittauksia. Saatuja tuloksia vertaillaan tässä osiossa.

### 5.1 Kappaluvun muutokset

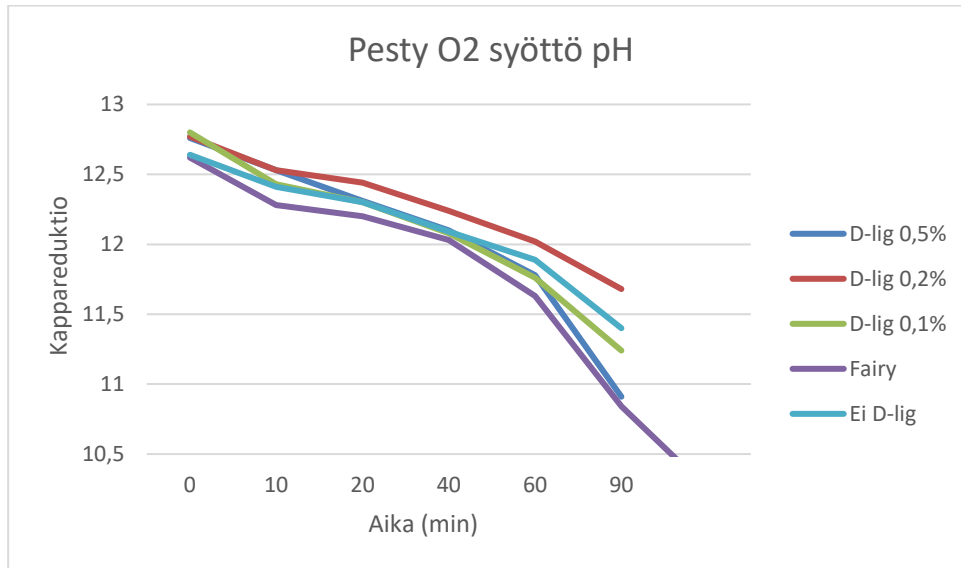
Quantum mark -reaktorilla tehdyistä kokeista saaduista näytteistä muodostettiin kappareduktiot. Jokaisesta kokeesta saatiin viisi näytettä. Näytteiden perusteella saatiin muodostettua käyrä kappareduktioista ajan suhteen. Käyriä vertailemalla toisiinsa saatiin selvitettyä erilaisten dispergointiaine pitoisuuksien vaikutuksista testien aikana. Dispergointiaine määrinä olivat 0,5 %, 0,2 %, 0,1 % ja 0 %. Dispergointiaineena testissä oli D-lig. Eri dispergointiainemääriä testattiin syöttömassan eri pesuasteilla. Pesuasteina olivat 100 %, 75 % ja 50 %.



Kuva 14. Kappareduktiot 100 % pestyllä massalla.

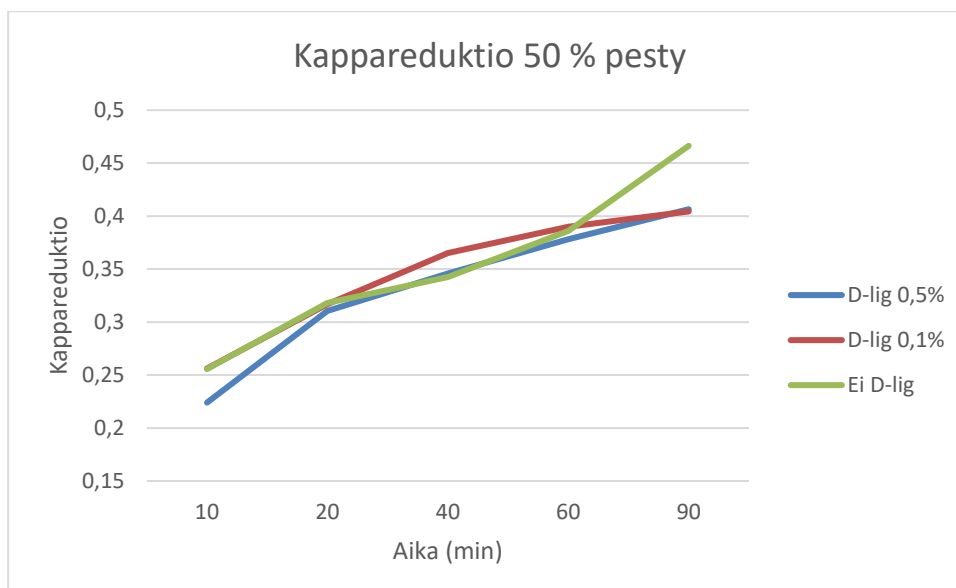
Kappareduktiot täysin pestyllä massalla antoivat merkillisiä tuloksia. Eniten kappareduktiota saatiin, kun ei lisätty dispergointiainetta ollenkaan. Myös dispergointiainemäärien väliset tulokset eivät olleet loogisia. Parhaiten toimi

0,2 %:n määrä. Seuraavaksi parhaiten toimi 0,1 %:n määrä ja huonoiten 0,5 %:n määrä. Myöhemmin tehtiin ns. optimaalinen testaus käyttäen apuna suurta määrää astianpesuainetta. Astianpesuaineen avulla ei yletetty parhaaseen tulokseen, mutta lopullinen reduktio vastasi 0,2 %:n määrää dispergointiainetta.



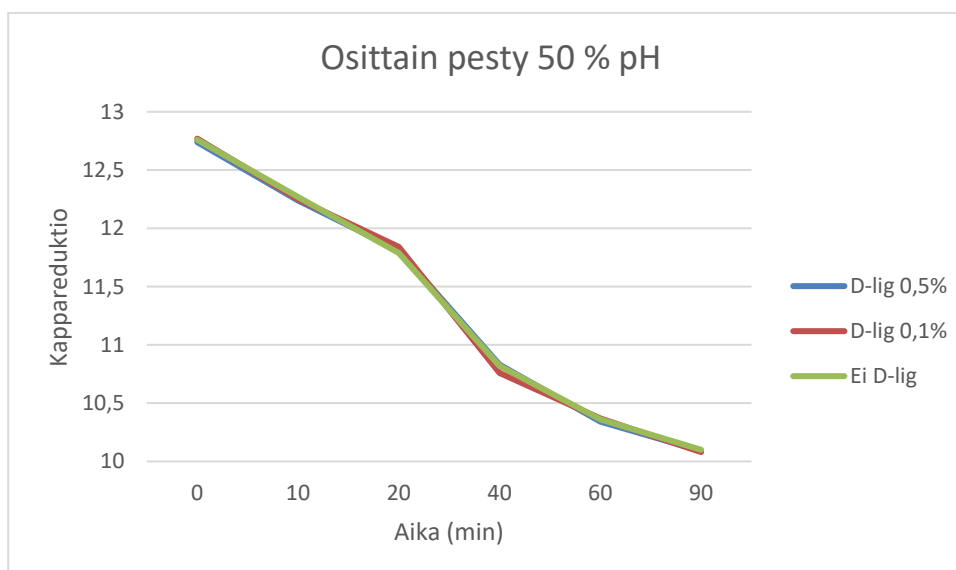
Kuva 15. pH:n muutokset 100 % pestyllä massalla.

Testeistä mitatut pH:n muutokset vastasivat kutakuinkin kappareduktioita. Saadut arvot eivät antaneet lisää tietoa epäloogisiin tuloksiin. Lähtö pH arvojen vaihtelu saattaa selittää osin kappareduktioiden epäjärjestyksestä. Astianpesuaineella saatu pH:n lopputulos vastaa 0 %:n D-lig annosta, mutta kappareduktioissa astianpesuaine tulos vastaa 0,2 %:n D-lig annosta. Kappareduktioiden ja pH:n suhde ei siis vastaa tarkasti toisiaan.



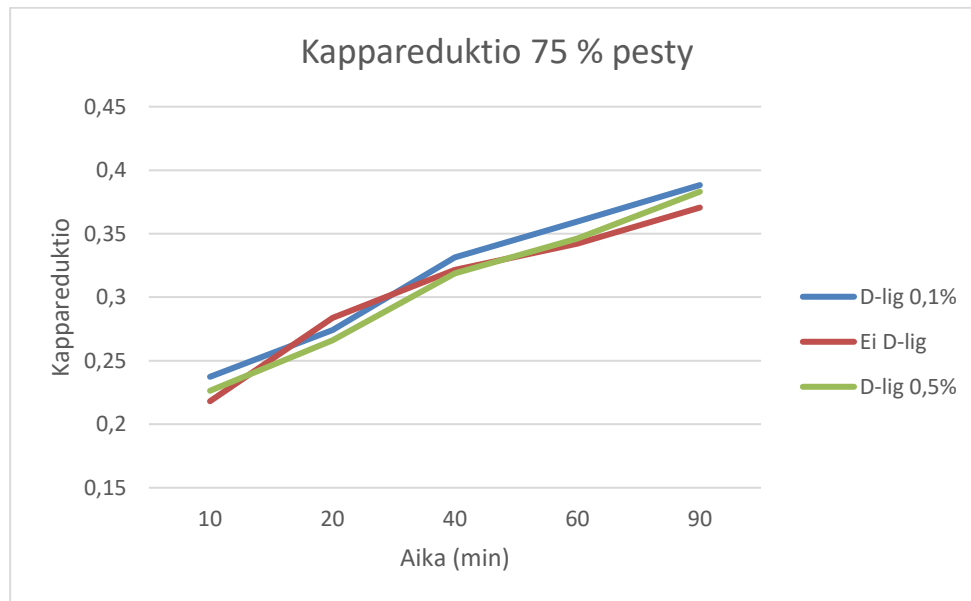
Kuva 16. Kappareduktiot 50 % pestyllä massalla.

Kappareduktiot 50 % pestyllä massalla olivat hyvin samansuuntaisia kuin 100 % pestyllä massalla. 0,1 % ja 0,5 % lopulliset tulokset olivat hyvin lähellä toisiaan. Ilman dispergointiainetta lopullinen kappareduktio oli parempi, kuin dispergointiaineen kanssa. 50% pestyllä massalla dispergointiainemäärän vaihtelu ei tehnyt vaikutusta lopulliseen kappareduktioon. Kappareduktio testin aikana oli suurempi 0,1 % dispergointiainemäärällä. Tulokset vastaavat 100 % pestyn massan tuloksia. Pienemmällä dispergointiainemäärällä saadaan parempia tuloksia kuin suuremmalla, mutta ne lopullinen kappareduktio on suurempi ilman dispergointiainetta. Testauksen loppuosassa on tapahtunut jotain, joka parantaa 0 % annoksen kappareduktiota.



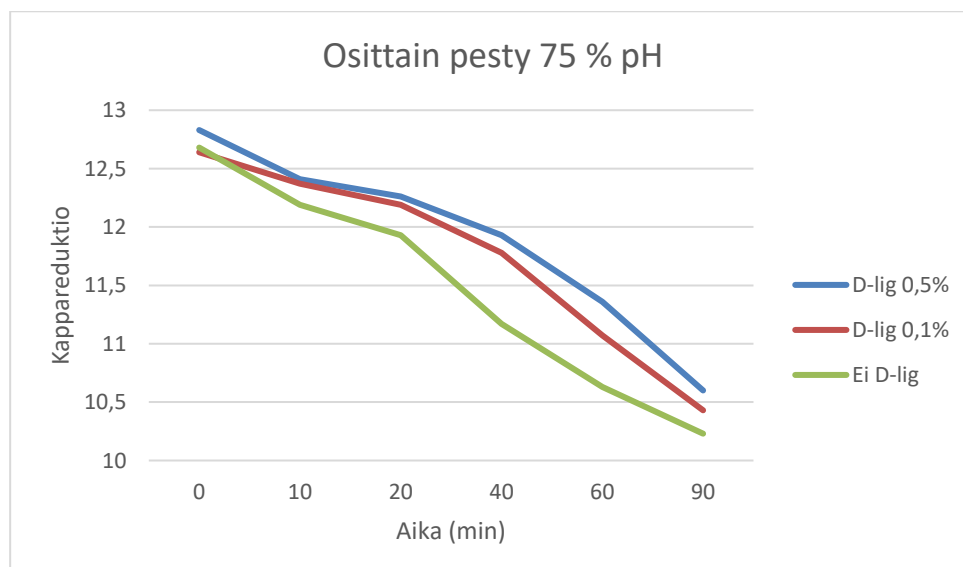
Kuva 17. pH:n muutokset 50 % pestyllä massalla.

50 % pestyllä massalla pH:n muutokset olivat erittäin lähellä toisiaan. Testit eri dispergointiaine määrillä pitäisi vastata toisiaan erittäin hyvin. Testit on siis mahdollista saada vastaamaan toisiaan eikä vaihtelua testien välillä ilmaannu. 50 % pestyn massan kappareduktio tulosten vaihtelu ei voi riippua pH:n vaihtelusta. Uskon että muissakin pesuasteissa nähdyt epäloogisuudet D-lig annosten suhteen eivät selity alku pH:n vaihtelulla.



Kuva 18. Kappareduktiot 75 % pestyllä massalla.

Kappareduktiot 75 % pestyllä massalla vastasivat muita pesuasteita dispergointiaineen toiminnassa. Pienemmällä dispergointiaine määrällä saatiin parempi kappareduktio. Dispergointiaineeton muista testauksista eroten ei ollut paras tulos. Dispergointiaine näyttää toimivan paremmin 75 % pestylle massalle kuin muille pesuasteille.



Kuva 19. pH:n muutokset 75 % pestyllä massalla.

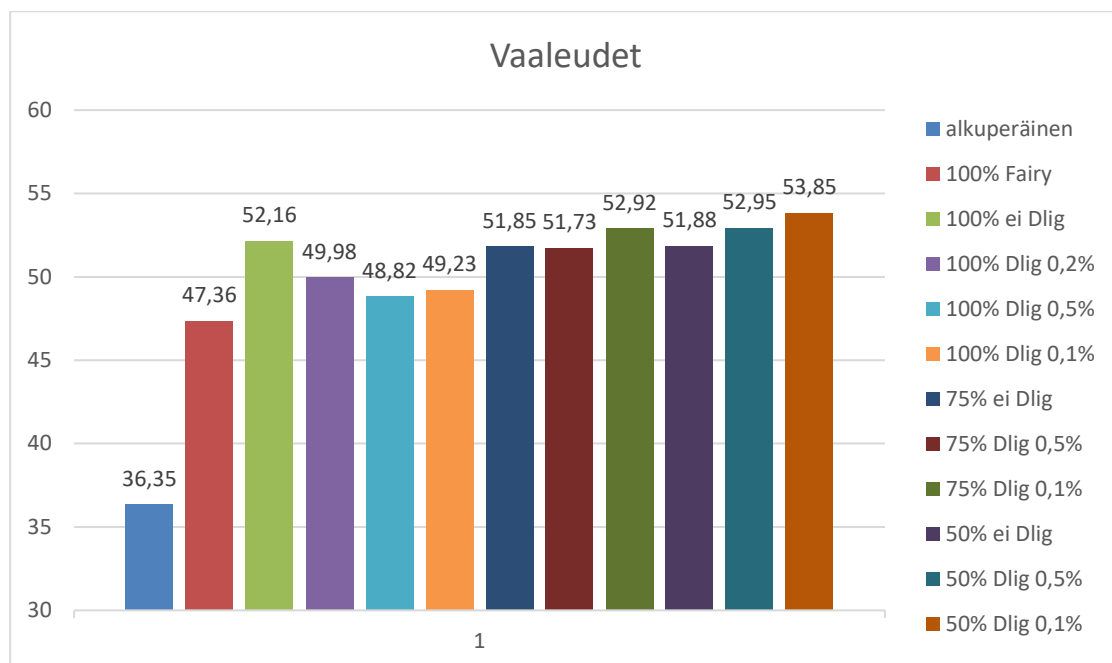
Muutokset pH:ssa 75 % pestyllä massalla olivat kappareduktioiden suhteen hieman eri järjestyksessä. Kappareduktioissa huonoimman loppu arvon saanut dispergointiaineeton testi antoi parhaimman pH:n aleneman. Parhainta kappareduktiota 0 % D-lig annoksella ei kuitenkaan saavutettu. Kaksi muuta tulosta ovat pH:n osalta oikeassa järjestyksessä. Tulokset ovat kuitenkin lähellä toisiaan ei pH:n pudotus kerro koko reaktion toimintaa.

Saadut tulokset eivät vastanneet ennakko-oletuksia D-lig toiminnasta. Ennakko odotukset olivat, että kappareduktio kasvaa mitä isompi annos dispergointiainetta käytetään. 100 % ja 50 % pestyllä massoilla paras tulos saatiin ilman D-ligiä. Dispergointiainetta käytettäessä toimi parhaiten 0,1 % tai 0,2 % annos. 75 % pestyllä massalla D-lig antoi parhaan tuloksen 0,1 % annoksella.

D-lig ei sovellu testien perusteella pestylle massalle. Kappareduktiot D-ligin kanssa jäivät 100% ja 50% pestyllä massoilla huonommiksi, kuin ilman dispergointiainetta tehdyille testeille. Pesuasteen ollessa 75% D-ligin toiminta kappareduktion osalta parani, mutta ei paljoa. Saadut tulokset antavat erittäin vaihtelevia tuloksia. Selvää tai merkittävää hyötyä D-lig:llä ei siis ollut.

## **5.2 Vaaleuden muutokset**

Vaaleuden muutokset eivät olleet korkealla tärkeysjärjestyksessä. Dispergointiaineen vaikutuksia vaaleuteen päätettiin kuitenkin tehdä. Tulokset ovat viimeisestä mittapisteestä kustakin testistä. Jokaisesta tehdystä vaaleusarkista otettiin kolme mittausta ja niistä tehtiin keskiarvo.



Kuva 20. Vaaleudet testatuista dispersioainemääristä.

Parhain vaaleus saatiin 50 % pestyllä 0,1 % D-lig määrällä. Seuraavaksi paras vaaleus saatiin 50 % 0,5 % D-lig määrällä.

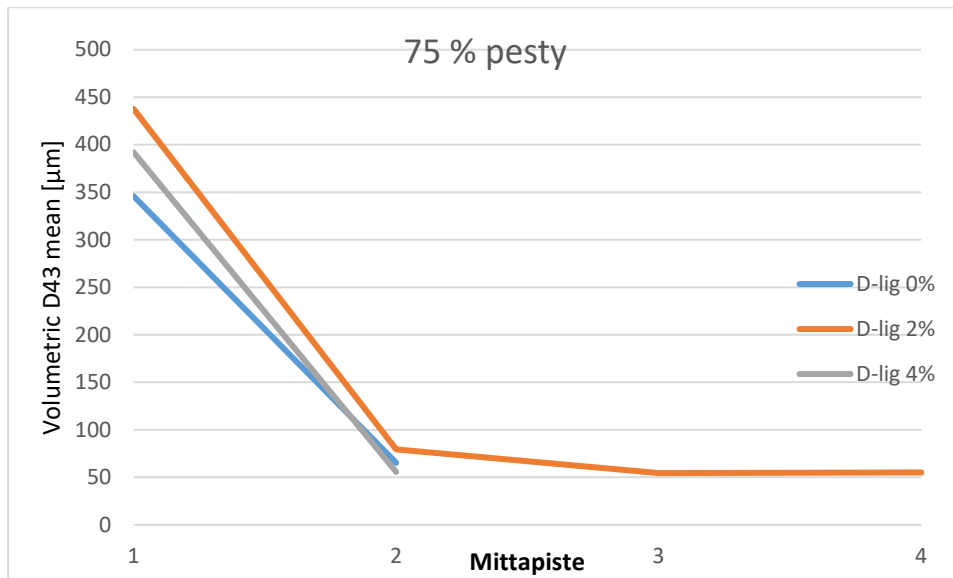
Parhaimmissa tuloksissa korostuu pesuasteen ja D-ligin määrä. Pienempi pesuaste antaa paremman vaaleuden. 0,1 % D-lig annos näyttää toimineen parhaiten 75 % ja 50 % pestyllä massoilla. 100 % pestyllä massalla paras vaaleus saatiin ilman dispergointiainetta.

Samalla tavoin kuin kappareduktiossa pienin D-lig annos antaa parhaimmat tulokset muihin dispergointiaine määriin verrattuna. Kappareduktiosta poiketen ilman dispergointiainetta ei saatu parhaimpia tuloksia. D-lig:llä saatiin siis selvää parannusta vaaleuden osalta happivaiheessa pestyllä massalla.

### 5.3 Kuplakoon muutokset

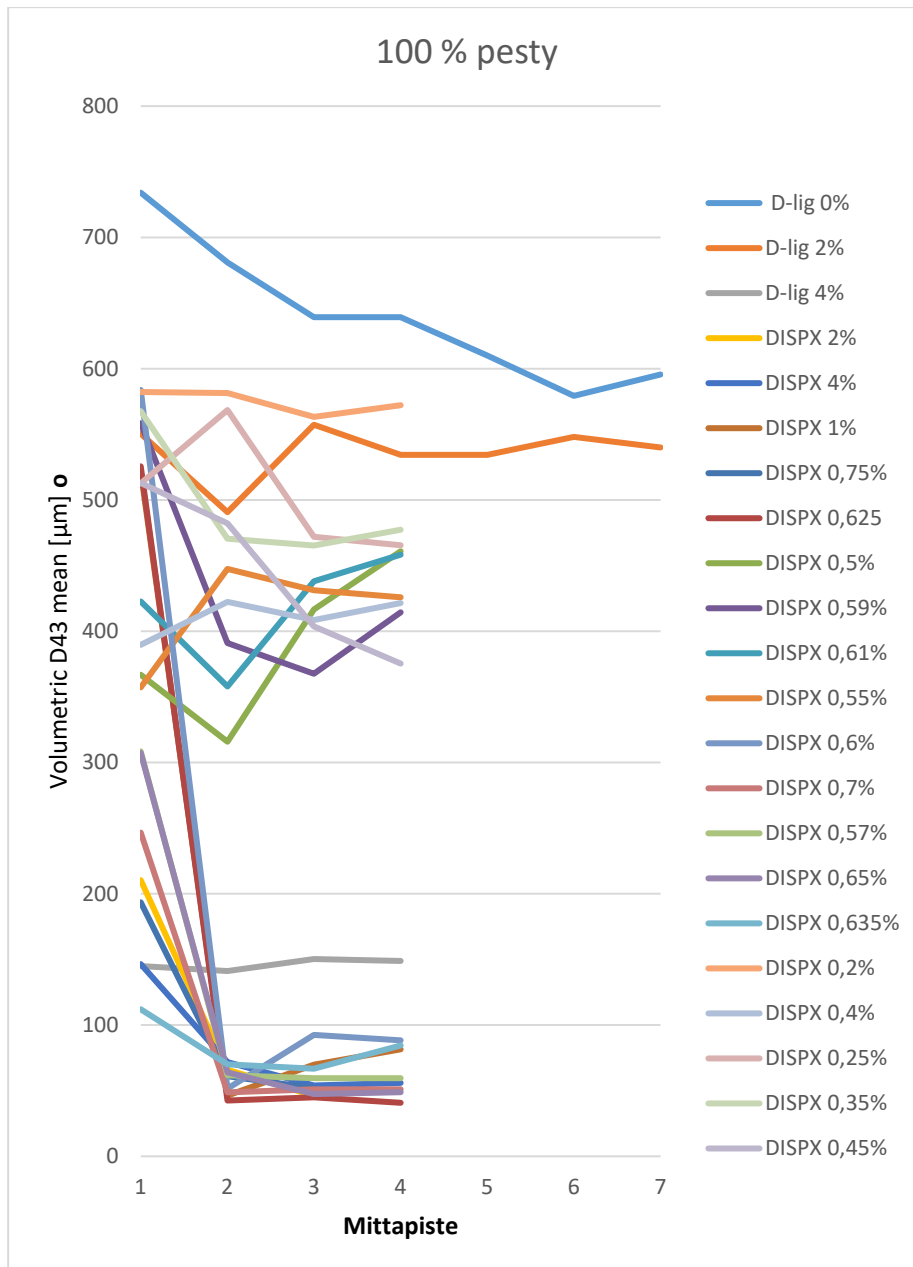
Aluksi toteutettujen isompien kokeiden tuloksien epämääräisyyden takia tehtiin lisätutkimusta D-lig:n toiminnasta kuplakoon perusteella. Kuplakokoa testattiin useammilla pitoisuuksilla ja lisäksi tehtiin vastaavia testauksia DISPX:n kanssa. Tuloksista saatiin vertailtua DISPX:ää ja D-lig:ä keskenään.





Kuva 21. Kuplakoon muutokset 75 % pestyllä massalla.

75 % pestyllä massalla saadut tulokset olivat lähellä toisiaan. Isompi liuenneiden aineiden määrä vähentää dispergointiaineen merkitystä. Lopulliset kuplakoot olivat lähellä toisiaan, jopa ilman dispergointiainetta.



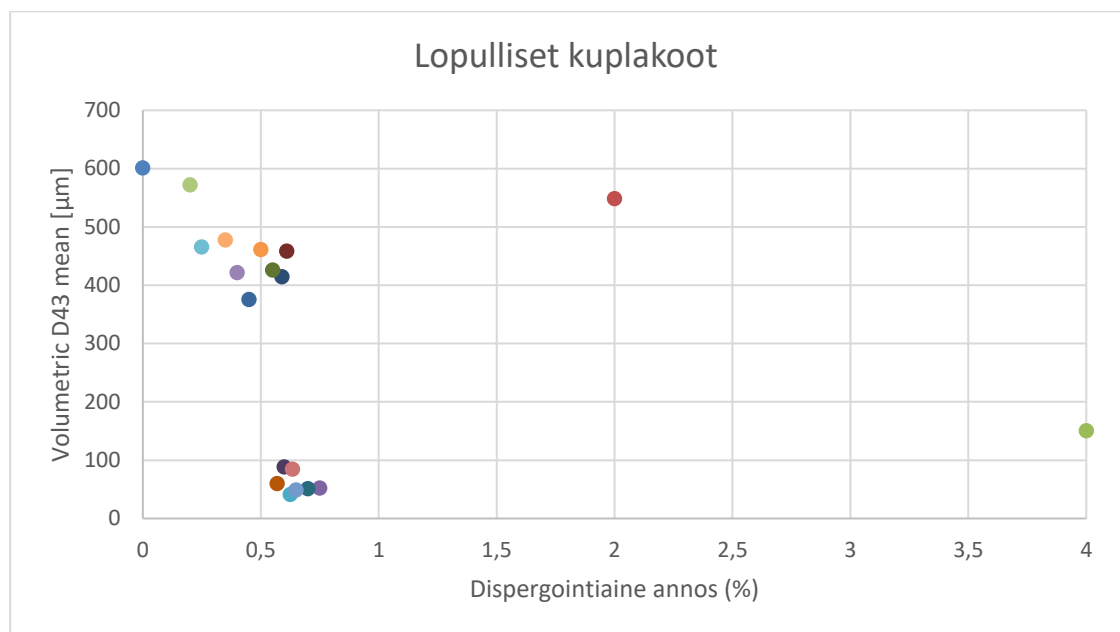
Kuva 22. Kuplakoon muutokset 100 % pestyllä massalla.

D-lig:n käyttö kuplakokeissa antoi selkeän kuvan sen toiminnasta kuplan muodostuksessa. Testi pisteinä olivat 4 % ja 2 % sekä ilman dispergointiainetta. Pienemmällä 2 % annoksella ei saatu kovinkaan pientä kuplaa muodostumaan, vaan kuplien koko jäi lähelle 0 % tulosta. 4 % annoksella saatiin muodostettua paljon pientä kuplaa. 4 % annos on kuitenkin aivan liian suuri käytettäväksi tehdasolosuhteissa. Tuloksien perusteella päätettiin testata jotain toista dispergointiainetta ja jättää D-lig:n kuplakoon testaus sikseen.

Kuplakoon muutokset pestyllä massalla ja DISPX:llä antoivat hyvin selkeitä tuloksia. Tehdyt testit antoivat selkeän kuvan dispergointiaineen toiminnasta.

Tietyn määrän jälkeen lopullinen kuplakoko ei eroa merkittävästi toisistaan. Silloin saadaan paljon pientä kuplaa. Jos määrää vähennetään alkaa ilmestymään isompia kuplia ja kuplien määrä vähenee dispergointiaineen vähentyessä.

Kuvaajassa erottuukin kaksi eri aluetta. Alempana tiiviimpi alue, jossa lopullinen kuplakoko on pieni. Dispergointiaineen määrä ylittää n. 0,55 %. Ylempänä harvempi alue, jossa kuplakoko muuttuu dispergointiaine määrän mukaan.



Kuva 23. Lopulliset kuplakoot.

Dispergointiaineen vaikutus ilmenee hyvin lopullisten kuplakokojen avulla. Saadaan kaksi selvästi erottuvaa osiota. Tarpeeksi isolla dispergointiaine määrällä saadaan pieni tulos, mutta määrän kasvatus ei tuota enää pienempää kuplaa. Dispergointiaineen vähentyessä kuplakoko kasvaa suhteessa määrään. Pienin annos, millä saatiin kattava happidispersio, oli 0,57 % DISPX:ää. Sitä enemmän määrällä saatiin lähes samanlaisia tuloksia.



Kuva 24. Kuplakuva DISPX 0,45 % täysin pestyllä massalla.

Kuvassa esitetty kuplien tila kuplakokotestin loppuvaiheesta. Kyseisessä tilanteessa kaikki happikuplat eivät ole pieniä. Dispergointiaine annos ei riitä tasaiseen lopputulokseen. Osa kuplista on isoja ja loput ovat keskikokoisia ja pieniä. Kuplat eivät ole myöskään jakautuneet tasaisesti sellumassan sekaan. Näkyy selkeästi alueita, joissa on enemmän kuplia.

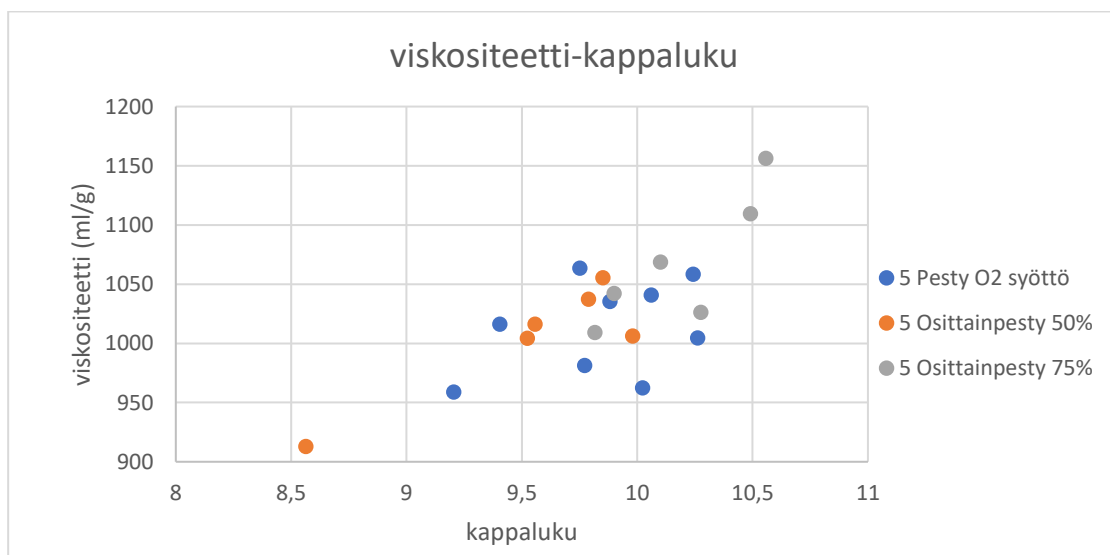


Kuva 25. Kuplakuva DISPX 0,57 % täysin pestyllä massalla.

Kuvassa näkyy tilanne kuplatestin loppuvaiheesta. Dispergointiaine on muodostanut paljon pientä kuplaa sellumassan sekaan. Isoja kuplia ei esiinny ja kuplat ovat tasaisesti massan seassa.

#### 5.4 Viskositeetin muutokset

Viskositeetin muutokset tehtiin kahdelle viimeiselle näytekisteelle jokaisesta pesuasteesta.

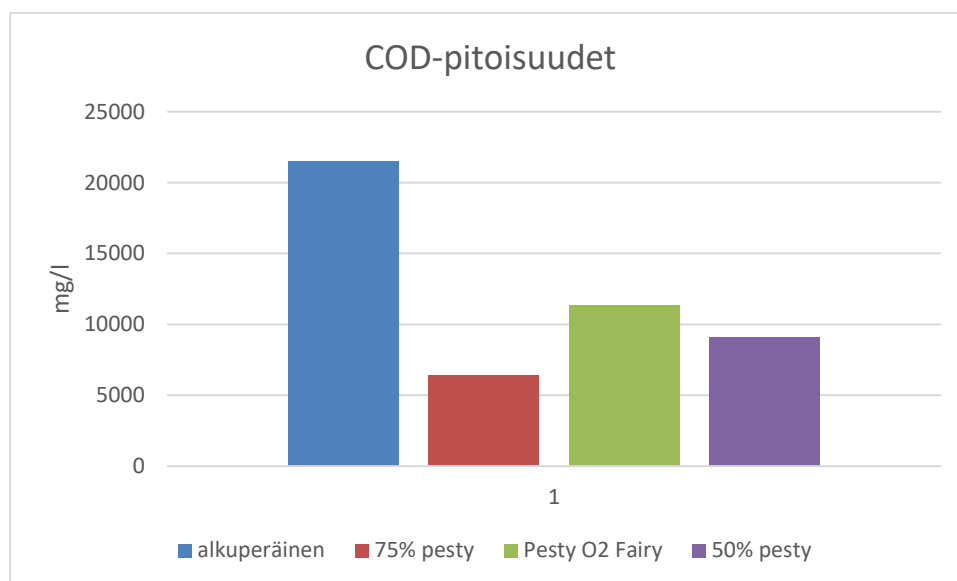


Kuva 26. Viskositeetti suhteessa kappaluukuun.

50 % ja 75 % pestyillä massoilla esiintyy jonkin asteista korrelaatiota viskositeetin ja kappaluvun välillä. 100 % pestyllä massalla mittapisteiden välillä on enemmän hajontaa eikä yhtä selkeää korrelaatiota esiinny. Selektiivisyys esiintyy osittain pestyillä massoilla paremmin kuin täysin pestyllä. Tuloksien välillä ei ole merkittäviä eroja. Kaikilla pesuasteilla mittauspisteet asettuvat kuitenkin samalle alueelle.

## 5.5 COD-pitoisuudet

COD-pitoisuudet mitattiin jokaisesta pesuasteesta ja astianpesuaineella tehdystä testistä. COD-pitoisuutta ei mitattu 100% pestylle massalle. COD-pitoisuudet ovat selkeässä järjestyksessä pesuasteen mukaan. Astianpesuaineella tehdyssä testissä näkyy pesuaineen vaikutus COD-pitoisuuteen.



Kuva 27. Mitatut COD-pitoisuudet eri pesuasteilta.

COD-pitoisuudet ovat oletetussa järjestyksessä. 50 % pesty ei ole tarkalleen puolet alkuperäisestä COD-pitoisuudesta, mutta tarkoitus ei ollut puolittaa COD-pitoisuutta vaan vähentää sitä tietty määrä. 75 % pestyssä massassa on vähemmän COD-pitoisuutta kuin 50 % pestyssä massassa. Pesuasteet ovat siis oikeassa järjestyksessä ja COD-pitoisuudet ovat jokseenkin lähellä haluttuja pitoisuuksia. Astianpesuaineella tehdyssä testissä käytettiin runsaasti pesuainetta, mikä näkyy kohonneena COD-pitoisuutena. Runsaasti

määrä takasi parhaan mahdollisen kuplan muodostuksen testin aikana, mutta sen aiheuttama COD-pitoisuuden kasvu on saattanut huonontaa tulosta.

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Saadut tulokset antavat varsin erilaisen kuvan D-lig:n toiminnasta kuin opinnäytetyön alussa oletimme. Kyseisellä aineella ei saatu yhtä merkittäviä vaikutuksia aikaiseksi kuin oli odotettu. Jotta saataisiin odotettuja vaikutuksia käytettävä annos olisi liian suuri tehdas olosuhteisiin.

Tuloksissa erottui 0,1 % D-lig annos. Vaaleudessa saatiin parhaimmat tulokset 0,1 % annoksilla ja kappareduktioissa 0,1 % ja 0,2 % annos toimi parhaiten dispergointiainetta käytettäessä. Vaaleuden parantamisessa D-lig toimi edes jollakin lailla. Kappareduktioissa parhaat tulokset saatiin ilman dispergointiainetta.

D-lig ei sovellu saatujen tuloksen perusteella happivaiheen dispergointiaineeksi. Tarvittava määrä hyvään kuplanmuodostukseen on liian suuri tehdasolosuhteissa käytettäviksi. Vasta 4 % annoksella kuplanmuodostus onnistuu hyvin.

DISPX osoittautui hyväksi kuplan muodostuksen osalta. DISPX:llä saatiin hyvä kuplanmuodostus tapahtumaan yli n. 0,57 % annoksella. Tässä opinnäytetyössä ei tutkittu DISPX:n toimintaa kuplakokeita pidemmälle. DISPX:ää olisi syytä tutkia lisää dispergointiaine käytössä.

## LÄHTEET

van Heiningen, A. 2017. State of Knowledge of Oxygen Delignification. Luentomateriaali. Saatavissa:

[http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/3.4.Bleaching\\_Oxygen\\_delignification.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/3.4.Bleaching_Oxygen_delignification.pdf) [viitattu 10.11.2020].

Karhu, J. 2012. Happidelignifioinnin kappasäädön virittäminen

havusulfaattitehtaalla. Opinnäytetyö. Saatavilla: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2012121719680> [viitattu 20.11.2020].

Knowpulp. 2020. Kuitulinja. nettisivu. v21.0 AEL Oy. saatavissa:

<http://www.knowpulp.com/www/suomi/kps/ui/process/fiberline/ui.htm> [viitattu 10.11.2020].

Palsanen, Jaakko A & Sundquist, Jorma. 2011. Hekseeniuronihappo ja sen poisto sellun valmistuksessa. nettisivu. saatavissa:

<https://www.puunjalostusinsinorit.fi/biometsateollisuus/innovaatiot/2-sellun-valmistus/2.11-hekseeniuronihappo-ja-sen-poisto-sellun-valmistuksessa/> [viitattu 23.11.2020].

Sander, Rolf. 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for

water as solvent. netti julkaisu. saatavilla: <https://www.atmos-chem-phys.net/15/4399/2015/acp-15-4399-2015.pdf> [viitattu 28.11.2020].

TKK. Lignin reactions in bulk delignification Reaction of non-phenolic

structures. saatavilla: <http://puukemia.tkk.fi/en/studies/courses/19-3000/luennot/L2.pdf> [viitattu 25.11.2020].

TKK. Oxygen delignification Lecture 12. Luentomateriaali. Saatavissa:

<http://puukemia.tkk.fi/en/studies/courses/19-3000/luennot/L12uusi.pdf> [viitattu 24.11.2020].