

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Jenni Latva-Kokko

Tikkureduktio klooridioksidivalkaisussa

Työn tarkastajat: Prof. Eeva Jernström

DI Janne Vehmaa

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

LUT School of Engineering Science

Jenni Latva-Kokko

Tikkureduktio klooridioksidivalkaisussa

Kandidaatintyö

Syksy 2015

31 (+8) sivua, 15 kuvaa, 6 (+ 8) taulukkoa ja 6 liitettä

Hakusanat: tikkureduktio, klooridioksidivalkaisu, pussivalkaisu, Mark IV-sekoitusreaktori

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää miten laite- ja prosessitekniikka, ennen kaikkea sekoitus, vaikuttaa tikkujen liukenemiseen eli tikkureduktioon. Tutkimustyön lähtökohdaksi otettiin se, että sekoituksella on vaikutus tikkupitoisuuteen. Sekoituksen lisäksi selvitettiin muiden valkaisuparametrien (reaktiolämpötila, viive ja valkaisu-kemikaaliannos) merkitys valkaisu-aikana. Valkaisumenetelminä käytettiin pussivalkaisua ja valkaisua Mark IV-reaktorissa. Näiden suurin ero on sekoitus, joka on Mark IV-reaktorissa hyvin tehokas verrattuna pussivalkaisuihin.

Valkaisumenetelmien ja prosessiratkaisujen kehittyessä valkaisu-kemikaalien kulutusta on vähennetty viime vuosien aikana merkittävästi. Tämän seurauksena valkaisu-kemikaalikustannukset sekä ympäristökuorma ovat pienentyneet. Kun valkaisu-kemikaalien käyttöä on vähennetty, tikkujen liukeneminen valkaisu-vaiheen aikana on hidastunut. Valmis sellu ei saa sisältää tikkuja, joten niiden määrä on pidettävä hyväksyttävänä. Samanaikaisesti on paine optimoida kemikaalien käyttöä.

Tämän kandidaatintyön perusteella voidaan todeta sekoituksella olevan vaikutusta tikkujen liukenemiseen valkaisu-vaiheessa, sillä tikkureduktio oli selkeästi parempi Mark IV-reaktorissa tehtyjen valkaisu-jälkeen. Parhaiten tikkuja liukeni valkaisu-ekvenssissä, kun ensimmäisen klooridioksidivaiheen kemikaaliannos oli korkeampi ja toisen klooridioksidivaiheen matalampi. Käytettyjen prosessimuuttujien tarkemman merkityksen selvittäminen vaatii kuitenkin vielä lisätutkimusta.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology

LUT School of Engineering Science

Jenni Latva-Kokko

Reduction of shives during chlorine dioxide bleaching

Bachelor's thesis

Autumn 2015

31 (+8) pages, 15 figures, 6 (+ 8) tables and 6 appendices

Keywords: shive, chlorine dioxide, bleaching

The aim of this bachelor's thesis was to research how process engineering, especially mixing, is affecting on reduction of shives. Hypothesis of this work was that mixing has some impact on shive content. Also the impact of other process parameters such as temperature, reaction time and chemical dosage were researched. Bleaching experiments were executed in two different ways, in plastic bag and in Mark IV-mixing reactor. The main difference between these methods was mixing which was very intense in reactor.

As bleaching applications and process solutions have developed the consumption of bleaching chemicals has decreased significantly. As a result chemical costs have decreased and same has happened to the negative environmental impacts. Impact on the reduction of shives has been negative because shives are mainly dissolved with the help of bleaching chemicals. Bleached pulp should not consist any shives but at the same time the costs of bleaching chemicals cannot rise too high.

On the basis of this bachelor's thesis mixing has an impact on reduction of shives. Shives decreased more efficiently during bleaching in Mark IV-mixing reactor than bleaching in plastic bags. The reduction of shives was more effective when the chemical dosage was bigger in the first chlorine dioxide stage and smaller in the second chlorine dioxide stage. Process parameters should be researched more to get enough detailed understanding of the effect of mixing in bleaching.

Sisällys

1	JOHDANTO.....	1
2	KEITON JÄLKEINEN KUITULINJA.....	3
3	HAPPIDELIGNIFIINTI.....	5
4	KLOORIDIOKSIDIVAIHE.....	6
5	ALKALIVAIHE.....	6
6	KEMIKAALIEN SEKOITUS VALKAISUSSA.....	7
7	KÄYTETYT MASSAT JA KEMIKAALIT.....	9
8	QUANTUM MARK IV-REAKTORI.....	10
9	VALKAISUMENETELMÄT.....	10
9.1	Pussivalkaisu.....	12
9.2	Valkaisu Mark IV-reaktorissa.....	13
9.3	Valkaisuolosuhteet.....	14
10	TIKKUANALYYSIT.....	15
10.1	D ₀ -vaiheen tulokset pussivalkaisumenetelmällä.....	16
10.2	D ₀ -vaiheen tulokset valkaisumenetelmiä vertailtaessa.....	17
10.3	D ₁ -vaiheen tulokset pussivalkaisumenetelmällä.....	18
10.4	D ₁ -vaiheen tulokset Mark IV-reaktorivalkaisuilla.....	19
10.5	D ₁ -vaiheen tulokset valkaisumenetelmiä vertailtaessa.....	21
11	ROSKA-ANALYYSI.....	22
12	VAALEUS.....	24
12.1	Pussivalkaisumenetelmä.....	24
12.2	Mark IV-reaktori verrattuna pussivalkaisumenetelmään.....	25
12.3	Valkaisu Mark IV-reaktorilla.....	26
13	KAPPALUKU.....	27
14	VISKOSITEETTI.....	27
15	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	28
16	REFERENCES.....	30

SYMBOLILUETTELO

Cl ₂	kloori
ClO ₂	klooridioksidi
DD	DD-pesulaite
D ₀	ensimmäinen klooridioksidivaihe
D ₁	toinen klooridioksidivaihe
E	alkalivaihe
ECF	klooridioksidivalkaisu
H	hypokloriitti
H ₂ O ₂	vetyperoksidi
NaOH	natriumhydroksidi
O ₂	happi
O ₃	otsoni

1 JOHDANTO

Valkaisun tehtävänä on vaalentaa ja puhdistaa massaa. Sulfaattisellun valmistuksessa suositetaan ligniiniä poistavaa valkaisua, jotta jäännösligniinin muodostamat kromoforit eivät aiheuta valkaistun massan jälkikellertymistä. Jäännösligniini on merkittävin väriä aiheuttava aine, joten se tulee poistaa massasta mahdollisimman tarkasti. Massan puhtaus paranee, kun massasta saadaan poistettua kuituja suurempia partikkeleita eli tikkuja. Tikkujen liukenemiseen vaikutetaan ensisijaisesti valkaisukemikaaleilla. (Seppälä, Klemetti, Kortelainen, Lyytikäinen, Siitonen, Sironen, 2002, s. 122)

Valkaisukemikaalien kehittyessä valkaisukemikaalien kulutusta on voitu vähentää noin puoleen aikaisemmasta. (Niemi, 2013) Kun kulutusta on vähennetty, valkaisukustannukset sekä ympäristöön kohdistuvat haittavaikutukset ovat pienentyneet. Esimerkiksi kloorikemikaalivalkaisussa muodostuneiden kloorautuneiden orgaanisten yhdisteiden määrä on pienentynyt ja tämän seurauksena vesistöjen kuormitus on alentunut. Kun kemikaalien käyttöä on vähennetty, tikkujen liukeneminen valkaisuvaiheen aikana on alentunut. Lopputuotteessa tikut näkyvät roskina, jolloin tuotteen laatu kärsii. (Metsäteollisuus ry:n tietopalvelu, 2012) (Leislahti, 1983, s. 709)

Valkaisukemikaalien määrään voidaan vaikuttaa kemikaalien sekoittamisella massaan. Kun sekoitus on heikko ja epätasalaatuinen, osa massasulpun kuiduista saa liian voimakkaan käsittelyn ja osa jää alivalkaistuksi. Liian voimakkaan käsittelyn saaneet kuidut menettävät ominaisuuksiaan kuten lujuutta ja alivalkaistu massa sisältää epäpuhtauksia, joita valkaistussa sellussa ei saa olla. Tätä ongelmaa pyritään korjaamaan kemikaalien lisäämisellä, joka nostaa kemikaalikustannuksia. (Gullichsen, Fogelholm, 1999, s. A626-A627)

Riittävään vaaleuteen ei päästä lujuuksien kärsimättä yhdellä valkaisuvaiheella, jonka vuoksi valkaisu tehdään monivaiheisesti. Valkaisuvaiheet muodostavat yhdessä kokonaisuuden, jota kutsutaan valkaisu-sekvenssiksi. Vaiheita on sekä emäksisiä että happamia, sillä pelkästään happamilla tai emäksisillä vaiheilla ei päästä tavoitevaaleuteen. Valkaisuvaiheiden välillä on tärkeää tehdä pesu, sillä sen aikana poistuvat kemikaalijäännökset ja vesiliukoiset reaktiotuotteet. Kemikaalijäännösten ja reaktiotuotteiden poistaminen on tärkeää, sillä ne kuluttavat massaan jäädessään valkaisukemikaaleja seuraavissa vaiheissa. Pesussa muutetaan myös massasulpun

pH:ta ja lämpötilaa sopivaksi seuraavaa vaihetta varten. (Turner, Allen, Allen, Clarke, Cunnington, Dylke, Hastings, Picaro, Poirier, Reid-Bicknell, 1996, s. 571) (Gullichsen et al., 1999, s. A156)

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää miten laite- ja prosessitekniikka, ennen kaikkea sekoitus, vaikuttaa tikkureduktioon eli tikkujen liukenemiseen klooridioksidivalkaisussa eri valkaisuparametreilla sekä verrata sitä muihin valkaisun kannalta oleellisiin tavoitteisiin kuten vaaleuteen ja viskositeettiin. Työ sisältää kirjallisen ja kokeellisen osan. Työn kirjallisuusosassa käsitellään sellun valkaisua yleisesti sekä keskitytään tarkemmin työn aiheena olleeseen klooridioksidivalkaisuun. Tämän lisäksi selvitetään valkaisuparametrien merkitys valkaisujen aikana laboratoriomittakaavassa. Valkaisuparametreja ovat reaktiolämpötila, viive, valkaisukemikaaliannos ja sekoituksen intensiteetti. Työn kokeellisessa osassa esitellään tutkimuksessa käytetty koelaitteisto, käytettyjen massojen sekä kemikaalien ominaisuudet ja kokeissa saadut tulokset.

KIRJALLISUUSOSA

2 KEITON JÄLKEINEN KUITULINJA

Kemiallisen massan valkaisu voidaan kutsua sellun keiton jatkamiseksi eri kemikaaleilla. Keitto ja sitä seuraava happikäsittely lopetetaan tiettyyn ligniinitasoon, jotta vältetään liiallinen hiilihydraattien pilkkoutuminen. Kun hiilihydraatit pilkkoutuvat, lujuusominaisuudet kärsivät ja saanto pienenee. Hiilihydraattien pilkkoutumisen kannalta on edullista käyttää valkaisukemikaaleina kloorikemikaaleja. Klooriyhdisteet reagoivat ligniinin kanssa huomattavasti nopeammin kuin hiilihydraattien kanssa. (Seppälä et al., 2002, s.122)

Valkaisun tavoitteena on parantaa massan vaaleutta ja puhtautta. Massaa voidaan valkaista ligniiniä poistavalla valkaisulla tai ligniiniä säästävällä valkaisulla, jolloin ligniinin väriä vaalennetaan. Kemiallinen massa valkaistaan lähes aina ligniiniä poistavalla valkaisumenetelmällä, sillä merkittävimpiä väriä aiheuttavia aineita ovat jäännösligniinin muodostamat kromoforit. Olennaista valkaisutuloksen kannalta on myös vaaleuden säilyvyys, joka on huomattavasti parempi ligniiniä poistavalla valkaisulla. (Seppälä et al., 2002, s. 122)

Puhdistuksessa pyritään liuottamaan massaan jääneitä epäpuhtauksia, jotka voidaan jakaa kahteen kategoriaan. Ensimmäiseen kategoriaan kuuluvat epäpuhtaudet, jotka ovat peräisin raaka-aineesta. Tällaisia epäpuhtauksia ovat kuitukimput eli tikut, oksien ja kuoren jäänteet sekä uuteaineet. Toiseen ryhmään kuuluvat epäpuhtaudet, jotka ovat kulkeutuneet prosessivirtaan puun prosessoinnin ja käsittelyn aikana, esimerkiksi hiekka, kivet, tuhka, metalli ja ruoste. Puuraaka-aineesta peräisin olevat epäpuhtaudet ovat vaikeampia poistaa, mutta ne aiheuttavat harvemmin laitevaurioita kuin toiseen ryhmään kuuluvat epäpuhtaudet, jotka ovat puolestaan helpompi erottaa. (Gullichsen et al., 1999, s. A118-A119)

Valkaisu koostuu monesta vaiheesta, jotka muodostavat yhdessä valkaisu-sekvenssin. Hiilihydraattiketjujen eli selluloosan ja hemiselluloosan pilkkoutumista voidaan ehkäistä eri valkaisu-vaiheiden optimoinnilla. Valkaisu sisältää alku- ja loppuvalkaisun, joilla on toisistaan eroavat tavoitteet. Alkuvalkaisussa tavoitteena on pudottaa jäännösligniinipitoisuutta, kun loppuvalkaisussa pyritään nostamaan vaaleutta vähentämällä värillisiä ryhmiä. (Hangasjärvi, 2014)

Valkaisukemikaalit voidaan jakaa kolmeen ryhmään sen mukaan minkälaisien kemiallisten ryhmien kanssa ne reagoivat. Nykyään valkaisu-sekvenssit luokitellaan valkaisuissa käytettävien kemikaalien mukaan. Total Chlorine Free-valkaisu (TCF) valkaisukemikaalina toimivat happeen perustuvat kemikaalit, kuten peroksidi ja otsoni. Elemental Chlorine Free-valkaisu (ECF) valkaisukemikaalina toimii lisäksi klooridioksidi. Suurin osa maailman sulfaattisellututannosta on ECF-valkaistuja massoja. (Seppälä et al., 2002, s. 123) Nykyään valkaisimot rakennetaan joustaviksi, jotta niillä on mahdollista ajaa erilaisia sekvenssejä. (Gullichsen et al., 1999, s. A19-A23)

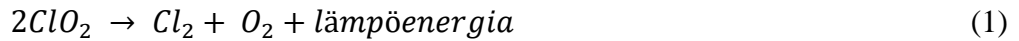
Taulukko 1 Valkaisukemikaalit jaetaan ryhmiin niiden toiminnallisuuden mukaan. (Gullichsen et al., 1999, s.151)

Ryhmä	Kemikaalit	Reagointi
Ryhmä 1	kloori (Cl ₂), otsoni (O ₃) ja peroksihapot (Paa ja Caa)	aromaattisten ligniiniyksiköiden kanssa
Ryhmä 2	klooridioksidi (ClO ₂) ja happi (O ₂)	ligniinirakenteiden kanssa, joissa on vapaita fenolisia hydroksyyli-ryhmiä
Ryhmä 3	hypokloriitti (H) ja vetyperoksidi (H ₂ O ₂)	tiettyjen funktionaalisten ryhmien kanssa

Sellutehdas pyrkii yleensä maksimoimaan saantoaan ja sellun laatua sekä minimoimaan tuotantokustannuksia ja ympäristökuormitusta. Optimaaliseen lopputulokseen päästäkseen tavoitteena on saavuttaa mahdollisimman alhainen sellumassan kappaluku ennen valkaisua ja säilyttää samalla vaadittavat massan ominaisuudet. Hyvän tuloksen kannalta on myös tärkeää, että saanto pysyy hyvällä tasolla jatkuvasti. (Gullichsen et al., 1999, s. A640)

Klooridioksidi on yksi tärkeimmistä kemiallisen massan valkaisukemikaaleista, sillä se reagoi tehokkaasti ligniinin kanssa säästäten kuitenkin hiilihydraatteja. Klooridioksidin avulla saavutetaan korkea vaaleustaso mikä vaikuttaa myös tehokkaasti muihin valkaistaviin partikkeleihin, kuten tikkuihin. (Dence, Reeve, 1996, s. 381) Klooridioksidia ruvettiin käyttämään valkaisukemikaalina vasta 1970-luvulla, sillä vasta silloin saatiin valmistettua säiliöt klooridioksidia kestäviksi. Valkaisukemikaalina klooridioksidin tehokkuus oli tunnettu jo yli 30

vuotta. (Pääkkönen, 2008) Klooridioksidi on valmistettava tehdasalueella, sillä se on epävakaakaan kaasuna ja sen huolimaton käsittely voi johtaa sen räjähdysmäiseen hajoamisreaktioon. (Gullichsen et al., 2000, s. B396-B402):



Tämä reaktio syntyy klooridioksidin ollessa kaasuvaiheessa, minkä vuoksi klooridioksidi tulee aina liuotettua veteen ja säilytettyä matalassa lämpötilassa, suljetussa säilytysastiassa. Toinen syy räjähdysmäiseen reaktioon ovat saastuneet syöttökemikaalit. (Gullichsen et al., 2000, s. B396-B402) Klooridioksidin epävakaan kemiallisen käyttäytymisen vuoksi sitä ei kuljeteta eikä varastoida kaasuna. Tämän vuoksi klooridioksidin tuotannon ja kulutuksen tulee olla tasapainossa. Klooridioksidiannokseen vaikuttavat valkaistava puulaji, valkaistavan massan kappaluku ja valkaisua edeltävät vaiheet kuten keitto ja happivaihe. (Dence et al., 1996, s. 61-68) (Kemiran tehtaan käyttöpäällikkö, 2007 & 2008)

3 HAPPIDELIGNIFIINTI

Klooridioksidivalkaisua ennen massa happikäsitellään eli happidelignifioidaan. Happidelignifioinnissa sellusta poistetaan keiton jälkeinen jäännösligniini hapen ja alkalien avulla. Happidelignifiointivaihe on tärkeä, sillä keittoprosessia ei voida jatkaa kovin alhaiseen kappalukuun asti ilman laatutappioita ja saannon kärsimättä. Happivaihe on keittoon verrattuna hellävaraisempi ja selektiivisempi prosessi, jonka aikana ligniini hapettuu ja hajoaa alkaliin liukenevaan muotoon. Happivaiheessa ligniinin värillisiä yhdisteitä tuhoutuu ja epäpuhtauksia poistuu. Näiden reaktioiden seurauksena massan kappaluku laskee, jonka ansiosta valkaisukemikaalien tarve pienenee ja ympäristölle haitalliset yhdisteet jätevesissä vähenevät. Happidelignifioinnin suurimmat hyödyt liittyvät valkaisukustannuksiin sekä ympäristöön, sillä sekä kemikaalit joita happivaiheessa käytetään että ainekset, jotka vaiheen aikana pyritään poistamaan, voidaan hyödyntää sulfaattiselutehtaan kemikaalikierrossa. (Dence et al., 1996, s. 215) (Sjöström, 1977)

4 KLOORIDIOKSIDIVAIHE

Happidelignifioinnin jälkeen massa valkaistaan. Alkuvalkaisussa klooridioksidi liuottaa jäännösligniiniä. Kappaluvun perusteella määritetään ensimmäisessä klooridioksidivaiheessa (D_0) tarvittava kemikaaliannos, joka on yleensä säädetty melko korkeaksi, sillä klooridioksidia kuluu myös ei-toivottuihin sivureaktioihin. (Kovasin, 2014) D_0 -vaiheen aikana pidetään yllä alhaisempaa pH:ta kuin loppuvalkaisussa, sillä ligniinin poisto eli delignifointi on tehokkaampaa happamassa ympäristössä. Loppu-pH on optimaalisin delignifioinnin kannalta sen ollessa 2 - 3. (Dence et al., 1996, s. 127)

Loppuvalkaisun tavoitteena on valkaista massa haluttuun loppuvaaleuteen, mikä toteutetaan yleensä kaksivaiheisesti. Koko klooridioksidiannoksen lisääminen kerralla ei ole tarkoituksenmukaista, sillä vaiheiden välissä olisi hyvä poistaa reaktiotuotteita pesun ja alkalivaiheen (E) avulla. Loppuvalkaisun ensimmäisen klooridioksidivaiheen (D_1) kemikaaliannos on usein kaksi kolmasosaa loppuvalkaisun kemikaaliannoksesta ja toisen vaiheen (D_2) klooridioksidiannos yksi kolmasosa. Loppuvalkaisuissa käytetään korkeampaa pH:ta kuin alkuvalkaisuissa, sillä klooridioksidin valkaisuvaikutus on parhaimmillaan neutraaleissa tai lievästi happamissa oloissa. (Gullichsen et al., 1999, s. A642-A643) (Seppälä et al., 2002, s. 126)

Kemikaalien tehokkaan sekoittumisen valkaistavaan massaan klooridioksidivalkaisussa on aikaisempien tutkimusten mukaan todettu vaikuttavan tikkureduktioon. Sekoitus parantaa tikkujen liukenemistä, kun klooridioksidiannos on suuri, mutta sen sijaan pienillä kemikaaliannoksilla tehokas sekoitus ei edistä tikkujen liukenemistä. Tämän on todettu johtuvan siitä, että pienempi kemikaaliannos kuluu nopeammin ja tästä johtuen aktiivinen kemikaalikin kuluu loppuun. Kemikaalien kulumista valkaisun aikana voidaan hidastaa pudottamalla reaktiolämpötilaa. (Reeve, 1996, s. 392, 21) Berryn tutkimuksen mukaan reaktiolämpötilaa, kemikaaliannosta sekä viivettä voidaan pienentää D_1 -vaiheessa, kun sekoituksen tehokkuutta lisätään. (Berry, 1990)

5 ALKALIVAIHE

Alkalivaihe seuraa usein ensimmäistä klooridioksidivaihetta eli D_0 -vaihetta. Alkalivaiheen vaikutusta voidaan tehostaa lisäämällä reaktioon happea tai vetyperoksidia. D_0 -vaihetta seuraavan alkalivaiheen tehtävä on liuottaa ja poistaa klooridioksidivaiheessa syntyneitä reaktiotuotteita.

Alkalivaihe muokkaa myös kuituja seuraavaa klooridioksidivaihetta varten. Vaikka alkalikäsitteily liuottaa hieman hemiselluloosaa, ei sillä ole suurta vaikutusta hiilihydraattisaantoon. (Isotalo, Laitinen, Penttilä, Hänninen, 1983, s. 834)

Alkalina käytetään usein natriumhydroksidia (NaOH), joka annostellaan klooridioksidivaiheen mukaan. Alkali voidaan annostella myös pH:n mukaan, mutta tällöin annos voi kasvaa liian suureksi huomaamatta. Tämä johtuu siitä, että pH:n arvot muuttuvat tällä alueella hitaasti alkaliannoksen kasvaessa. Tyypillinen pH:n arvo alkalivaiheen jälkeen on yli 10. (Isotalo et al., 1983, s. 834-835)

6 KEMIKAALIEN SEKOITUS VALKAISUSSA

Valkaisun yksikköoperaatioista tärkein on valkaisukemikaalien sekoitus valkaistavaan massaan, sillä se vaikuttaa valkaisu tuloksen laadun tasaisuuteen. Jos sekoitus ei ole tarpeeksi tehokas, osa kuiduista ei näe samaa kemikaaliväkevyyttä eikä sen vuoksi valkaistu kunnolla. Osa joutuu liian voimakkaaseen kemialliseen käsittelyyn, joka aiheuttaa ominaisuuksien heikkenemistä sekä valkaisu tehon alenemistä. Alivalkaistu massa laskee vaaleuden keskiarvoa ja epäpuhtauksien määrä kasvaa, se on siis virheellinen tuote. (Seppälä et al., 2002, s. 129-130)

Jotta valkaisu on mahdollisimman homogeeninen, on tärkeää että sekoituksessa saadaan hajotettua kuituverkostoja, jotka ovat muodostuneet kuitukimpuista ja kuitujen väliin jäävästä vedestä. Kuituverkoston vahvuus johtuu kuitujen jäykkyydestä. Ne hajoavat yksittäisiksi kuiduiksi ja mikroflokeiksi, kun kuituverkkoon kohdistetaan riittävä määrä sekoitustehoa. Kuitukuitusidosten hajoamisen seurauksena kuituverkko alkaa virtaamaan sulavammin kuten esimerkiksi vesi. (Vikström, 2002)

Siitä huolimatta, että sekoitintyyppjä on erilaisia, niiden kaikkien toiminta perustuu kemikaalisekoittimen roottorin ja pesän muodostamaan turbulenssivyöhykkeeseen, jonka ansiosta massa fluidisoituu. Kuitujen rakenneverkosto hajoaa ja valkaisukemikaali leviää tasaisesti massaan. Dynaaminen kemikaalisekoitin sijaitsee aina ennen reaktoreita ja koostuu vähintään neljästä osasta, joita ovat sekoituskammio, roottori, laakerointi ja moottori. Sekoitustuloksen kannalta tärkein tekijä on sekoittimen rakenne. Sekoittimen rakenne riippuu käytettävästä valkaisukemikaalista, sillä sekoittimen merkitys on erilainen eri kemikaaleille. (Gullichsen et al., 1999) (Karhu, 2010)

Sekoituksen parantamisella voidaan säästää huomattavasti kemikaalikustannuksissa. Kuvataan sekoituksen laatua sekoitusindeksillä M , joka on määritelty kaavan 2 mukaisesti. Kaavassa 2 σ_x on mitattavan ominaisuuden keskihajonta ja \bar{x} on mitattava ominaisuus. ”Idealisissa” sekoitusolosuhteissa sekoitusindeksi M on 0.

$$M_x = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \quad (2)$$

Tarkastellaan sekoitinta, joka saavuttaa sekoitusindeksin arvon 0,4 ($M = 0,4$) ja kappaluvun arvo laskee 27,6:sta 5,5:en 2,5 %:n kemikaaliannoksella. Jos sekoituksen laatua parannetaan niin, että $M = 0,05$, voidaan 1,6 %:n kemikaaliannoksella D_0 -vaiheessa saavuttaa sama kappaluvun arvo kuin huonommalla sekoituksella. 1000 tonnia sellua päivässä tuottavalla tehtaalla voidaan vuodessa säästää noin 1,4 miljoonaa Kanadan dollaria eli noin 960 000 euroa, kun hyödynnetään tehokkaampaa sekoitusta ja näin pienennetään valkaisukemikaalimäärää. (Bennington, 2004, s. 1232-1238)

KOKEELLINEN OSA

7 KÄYTETYT MASSAT JA KEMIKAALIT

Valkaisuissa käytettiin skandinaavisen sellutehtaan mäntymassaa happivaiheen jälkeiseltä DD-pesurilta. Massaa haettiin kaksi erää samasta paikasta ja kuten taulukosta 2 voidaan huomata niiden vaaleus, viskositeetti sekä kappia pysyivät lähes samoina. Tämän vuoksi molempien erien massoja käsitellään työssä yhtenä massana. Massa laimennettiin niin, että sen sakeus oli 10 % eli valkaisu tehtiin keskisakeusalueella (MC). MC-massan sakeus vaihtelee 8 %:n ja 20 %:n välillä. (Palsanen, 2008)

Taulukko 2 Joutsenon sellutehtaalta haettujen ja tutkimuksessa käytettyjen mäntymassojen ominaisuudet taulukoituna.

Vaaleus	Tikkupitoisuus, %	Kappia	Viskositeetti, ml/g
38,05	0,16	11,9	887
35,63	0,17*	12,1	892

*) Toisen hakuerän massan tikkupitoisuus on laskennallinen perustuen valkaisuissa massaerän mitattuun tikkupitoisuuteen.

Jotta tikkureduktio pystyttiin havaitsemaan paremmin sekä valkaisu menetelmien väliset erot tikkureduktion suhteen olivat helpommin havaittavissa, valkaisumateriaalin lisäksi tikkumassaa. Tikkumassan tekoon käytettiin samalta tehtaalta haettua kolmannen lajitteluportaan akseptia. Kolmannen lajitteluportaan aksepti on läpäissyt lajitteluportaan, joten se ei sisällä ylipaksuja tikkuja. Tikkuja on kuitenkin sen verran, ettei niiden erottelu ole kovin työlästä. Tikkuja erotettiin akseptista Somerville-tasolajittimella, jonka sihtikoko oli 0,15 mm. Tätä suuremmat kappaleet eivät läpäise sihtiä vaan jäävät sen pinnalle. Tikkumassa koostettiin sihdin pinnalle jääneistä tikkuista. Lähtömassaan lisättiin tikkuja siten, että valkaisuun käytettiin kahden eri tikkupitoisuuden massaa. Toisessa tikkupitoisuus oli 0,88 % ja toisessa 0,41 % absoluuttisen kuivasta massamäärästä.

Valkaisukemikaalina tutkimuksessa käytettiin klooridioksidia (ClO₂). Valkaisuissa käytettävä klooridioksidiansios määritellään aktiiviklooridioksidin prosenttiosuutena absoluuttisesti (abs.) kuivasta massa-annoksesta. Klooridioksidin väkevyys määritettiin aktiiviklooridioksidina (act. ClO₂ g / l) litraa kohden, jonka avulla laskettiin tarvittava määrä klooridioksidia eri

valkaisukemikaaliannoksilla kaavan 3 mukaisesti. Alkalivaiheessa sekä valkaisuissa käytettiin natriumhydroksidia (NaOH).

$$\begin{aligned} \text{Lisättävä kemikaaliannos [ml]} &= \frac{2 \% (\text{klooridioksidiansios}) * 70 \text{ g (abs.kuiva massa-annos)} * 1000}{100 * 7,369 \text{ act.ClO}_2 \text{ g/l}} \\ &= 190 \text{ ml} \end{aligned}$$

8 QUANTUM MARK IV-REAKTORI

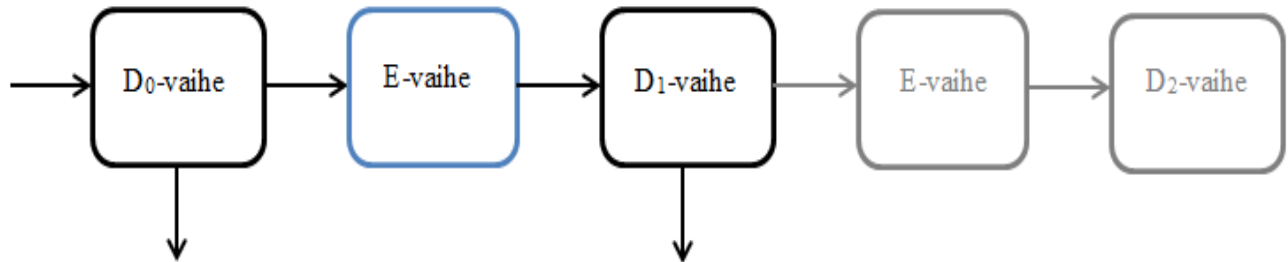
Reaktoria pystytään hyödyntämään parhaiten valkaisukokeessa, joka toimii panosmallisesti. Tällöin lämmitetyt massat ja kemikaalit lisätään kerralla reaktoriin, joka on esilämmitetty. Quantum Mark IV-reaktorin avulla pyritään löytämään optimaaliset olosuhteet erilaisille massoille ja prosesseille. Laitetta voidaan käyttää myös pelkästään sekoittimena, jonka kierrosnopeutta, sekoitussekvenssin aikaa, pituutta ja kiihtyvyyttä voidaan säätää säätöpaneelista. (Päykkönen, 2008)

Quantumissa käytetään eri materiaaleista valmistettuja reaktioastioita siitä riippuen mitä kemikaaleja ja massoja sinne syötetään. Esimerkiksi klooridioksidivalkaisuissa käytetään titaanipinnoitteista reaktioastiaa, sillä klooridioksidi syövyttää tavanomaisia rakennemateriaaleja kuten useita metalleja ja betonia. Reaktorissa voidaan käyttää joko kahden tai neljän litran astiaa. Astian koko vaikuttaa sinne syötettävään massamäärään ja sitä kautta kiihdytysaikoihin, joka on kahden litran astialla alle 25 %:n sakeudessa 0,5 sekuntia ja neljän litran astialla yli kolme sekuntia. (Päykkönen, 2008)

9 VALKAISUMENETELMÄT

Tutkimuksessa käytettiin kahta erilaista valkaisumenetelmää, pussivalkaisumenetelmää [Kuva 2] ja valkaisu Mark IV-reaktorissa [Kuva 3]. Valkaisumenetelmien suurin ero on sekoitus, joka on reaktorissa hyvin intensiivinen. Kuvassa 1 on havainnollistettu massan valkaisu etenemistä. D₀-vaiheen jälkeen massanäyte joko jatkaa alkalivaiheeseen ja toiseen klooridioksidivaiheeseen (D₁) tai näyte tutkitaan ensimmäisen klooridioksidivaiheen jälkeen. Tällöin näytteelle ei tehdä alkalikäsittelyä. Tässä kandidaatintyössä ei tutkittu kolmatta klooridioksidivaihetta tai sitä

edeltävää alkalivaihetta lainkaan ja nämä vaiheet ovat merkattu kuvaan 1 vaaleanharmaana, mutta mikäli valkaisu halutaan jatkaa D₁-vaiheen jälkeen, on se mahdollista.



Kuva 1 Massan valkaisun eteneminen vaiheittain.



Kuva 2 Pussivalkaisumenetelmässä pussi pidettiin veden pinnan alapuolella metallilevyjen avulla.



Kuva 3 Mark IV -reaktorin keskellä on sekoittaja, joka pyörii säädetyllä taajuudella sekoituksen ajan.

9.1 Pussivalkaisu

Pussivalkaisumenetelmässä lähtömassa, natriumhydroksidi ja vesi lisättiin kahden päällekkäisen minigrip-pussin sisään, jonka jälkeen se lämmitettiin isossa kattilassa vesihauteessa hieman yli reaktiolämpötilan. Massa lämmitettiin reaktiolämpötilaa korkeammaksi, koska siihen lisättiin huoneenlämpötilassa oleva klooridioksidi, joka laskee lämpötilaa.

Dekantterilasiin annosteltu klooridioksidiannos kaadettiin lämmitetyn massan joukkoon minigrip-pussiin, suljettiin pussi ja sekoitettiin pussien ulkopuolelta käsiä apuna käyttäen sekaisin. D_0 -vaiheessa reaktioaika pidettiin vakiona mikä oli jokaisessa valkaisu-kokeessa 30 minuuttia, jonka puolesta välissä toistettiin sekoitus kuten kokeen alussa. D_1 -vaiheessa

reaktioaika oli joko 60 tai 120 minuuttia. Valkaisun aikana tehtiin alkusekoituksen jälkeen kaksi välisekoitusta tasaisin väliajoin samalla tavalla kuin alkusekoituksessakin.

9.2 Valkaisu Mark IV-reaktorissa

Mark IV-reaktorissa valkaisuainetta lisättiin reaktioastiaan, jossa on titaanipinnoite ja ulkoinen öljylämmitys. Valkaisuainetta lämmitettiin ennen Mark IV-reaktoriin lisäämistä samoin kuten pussivalkaisuainemäärä, suuressa kattilassa vesihautteessa. Klooridioksidia mitattiin reaktioon tarvittava määrä ja kaadettiin kahden päällekkäisen minigrip-pussin sisään. Klooridioksidia lämmitettiin vesihautteessa hetki, jotta se ei pudottaisi lähtömassan lämpötilaa reaktorissa.

Lähtömassa, johon oli lisätty natriumhydroksidi ja vesi, lisättiin Mark IV-reaktorin astiaan, minkä jälkeen kemikaali lisättiin astiaan erillisessä pussissa [Kuva 4]. Kemikaalipussi hajosi alkusekoituksen aikana, jolloin kemikaali sekoittui massaan ja valkaisuainereaktio alkoi.



Kuva 4 Mark IV -reaktorin astia, johon on asetettu valkaisuainemäärä ja kemikaalipussi.

Mark IV-reaktorissa sekoitukset ajastettiin säätöpaneelistä ja niitä tehtiin kaikissa valkaisuvaiheissa alkusekoituksen lisäksi kaksi tasaisin väliajoin. Sekoituksen kesto oli jokaisessa valkaisu vaiheen sekoituksessa 10 sekuntia ja sekoitustaajuus 60 Hz.

9.3 Valkaisuolosuhteet

Taulukossa 3 on esitetty valkaisu sekvenssien valkaisuolosuhteet pussivalkaisumenetelmällä ja Mark IV-reaktorin valkaisuissa. Valkaisumenetelmästä riippumatta kemikaaliannokset määriteltiin samalla tavalla klooridioksidivaiheiden välillä. Kun D_0 -vaiheessa kemikaaliannos oli matala (2 %), annosteltiin kemikaalimäärä D_1 -vaiheessa korkeammaksi (2,5 %). D_0 -vaiheen kemikaaliannoksen ollessa korkea (3 %), D_1 -vaiheen kemikaaliannos oli matalampi (2 %). Kaikki annokset ovat esitetty aktiivikloorina.

Taulukko 3 Valkaisusekvenssien valkaisuolosuhteet pussivalkaisumenetelmällä ja Mark IV -reaktorin valkaisuissa. D₀- ja D₁-vaiheen välillä oli tunnin kestävä alkalivaihe.

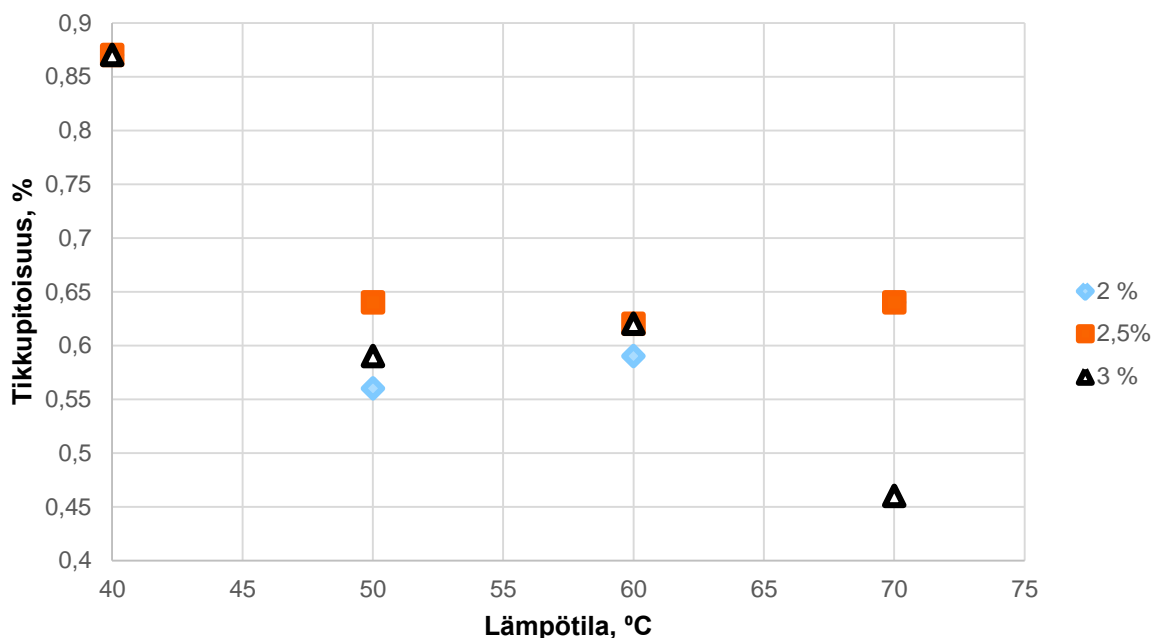
Valkaisumenetelmä	D ₀			D ₁		
	Lämpötila, °C	Viive, min	Kemikaaliannos, %	Lämpötila, °C	Viive, min	Kemikaaliannos, %
Pussivalkaisu	60	30	2	70	60	2,5
Pussivalkaisu	60	30	2	70	120	2,5
Pussivalkaisu	60	30	3	70	60	2
Pussivalkaisu	60	30	3	70	120	2
Pussivalkaisu	70	30	2	70	60	2,5
Pussivalkaisu	70	30	2	70	120	2,5
Pussivalkaisu	70	30	3	70	60	2
Pussivalkaisu	70	30	3	70	120	2
Mark IV -reaktori	60	30	2	70	60	2,5
Mark IV -reaktori	60	30	3	70	60	2
Mark IV -reaktori	70	30	2	70	60	2,5
Mark IV -reaktori	70	30	3	70	60	2

10 TIKKUANALYYSIT

Tikkupitoisuutta tutkittiin Somerville-tasolajittimella (LIITE 1 ja LIITE 2), jonka sihtikoko oli 0,15 mm. Somerville-tikkupitoisuus on mekaaninen mittaussuunnitelma, joka kertoo täyryrakoseulalle jääneiden tikkujen määrän. Somervillen avulla mitattu tikkupitoisuus ilmoitetaan painoprosenteina. (Puusta paperiin M-301, 23)

10.1 D₀-vaiheen tulokset pussivalkaisumenetelmällä

Pussivalkaisumenetelmässä lähtömassan tikkupitoisuus oli 0,88 %, joka näkyy kuvassa 5 ensimmäisenä pisteenä. Toinen, kolmas ja neljäs piste kuvaavat tikkupitoisuutta 50:n, 60:n ja 70:n celsiusasteen lämpötilassa. Kokeessa käytettiin kolmea eri kemikaaliannosta (2 %, 2,5 % ja 3 %).

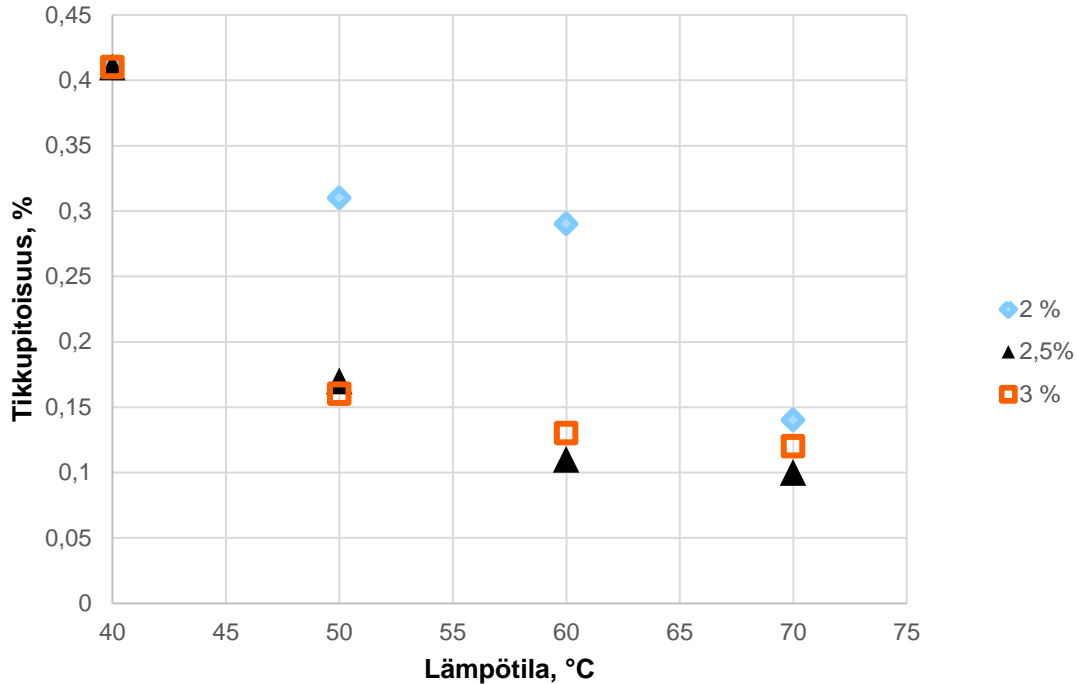


Kuva 1 D₀-vaiheen jälkeinen tikkupitoisuus kolmella eri kemikaaliannoksella lähtömassalle, sekä valkaistuille massoille 50, 60 ja 70 °C:en reaktiolämpötiloilla käytettäessä pussivalkaisumenetelmää.

Kuvan 5 perusteella D₀-vaiheen tikkureduktio pussivalkaisumenetelmällä on noin 30 %. Suuremmat reaktiolämpötilat eivät kuvan 5 perusteella näytä vaikuttavan ratkaisevasti tikkureduktioon, tikkupitoisuus pysyy lähes samana kaikilla lämpötiloilla. Viimeinen piste, joka kuvaa valkaisua 3 %:n kemikaaliannoksella, on poikkeava muihin pisteisiin verrattuna. Tikkupitoisuus laskee suurella kemikaaliannoksella ja korkealla lämpötilalla melko jyrkästi, tai sitten mahdollisesti kyseessä voi olla yksittäisen mittauspisteen virhe. D₀-vaiheen tulokset Mark IV-reaktorivalkaisuissa

Mark IV-reaktorilla valkaistessa lähtömassan tikkupitoisuus on 0,41 %, joka näkyy kuvassa 6 ensimmäisenä pisteenä. Toinen, kolmas ja neljäs piste kuvaavat tikkupitoisuutta 50:n, 60:n ja

70:n celsiusasteen lämpötilassa. Kokeessa käytettiin kolmea eri kemikaaliannosta (2 %, 2,5 % ja 3 %).



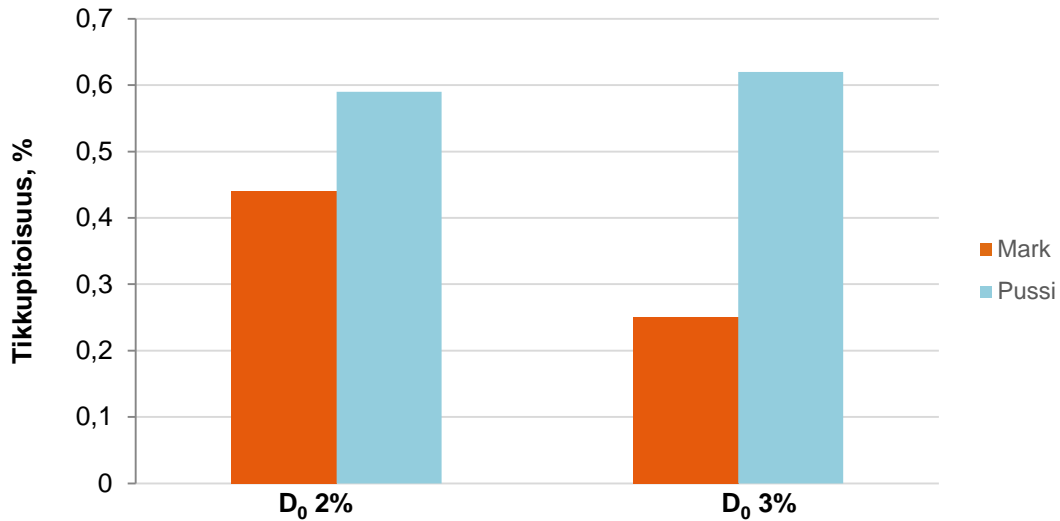
Kuva 6 D₀-vaiheen jälkeinen tikkupitoisuus kolmella eri kemikaaliannoksella lähtömassalle, sekä valkaistuille massoille 50, 60 ja 70 celsiusasteen reaktiolämpötiloilla valkaistessa Mark IV-reaktorilla.

Kuvan 6 perusteella voidaan todeta D₀-vaiheen tikkureduktion Mark IV-reaktorilla olevan noin 50 %. Pienimmällä kemikaaliannoksella valkaistun massan tikkureduktio näyttäisi kuvan 6 perusteella vaativan korkeamman lämpötilan, sillä 2 %:n kemikaaliannoksella saavutetaan vasta 70 °C:ssa sama tikkupitoisuustaso kuin muilla kemikaaliannoksilla ja tikkureduktio on verrattaen pieni matalammissa reaktiolämpötiloissa.

10.2 D₀-vaiheen tulokset valkaisumenetelmiä vertailtaessa

Kuvassa 7 on havainnollistettu mikä on tikkupitoisuus eri kemikaaliannoksilla, kun D₀-vaiheen reaktiolämpötila on 60 °C ja viive 30 minuuttia. Kuvassa on vertailtu tikkureduktiota pussivalkaisumenetelmällä ja Mark IV-reaktorilla valkaistessa, kun lähtömassa on sama (tikkupitoisuus 0,88 %). Kuvan perusteella voidaan todeta, että tikkupitoisuus on selkeästi pienempi eli tikkureduktio on suurempi Mark IV-reaktorilla tehtyjen D₀-vaiheen valkaisujen

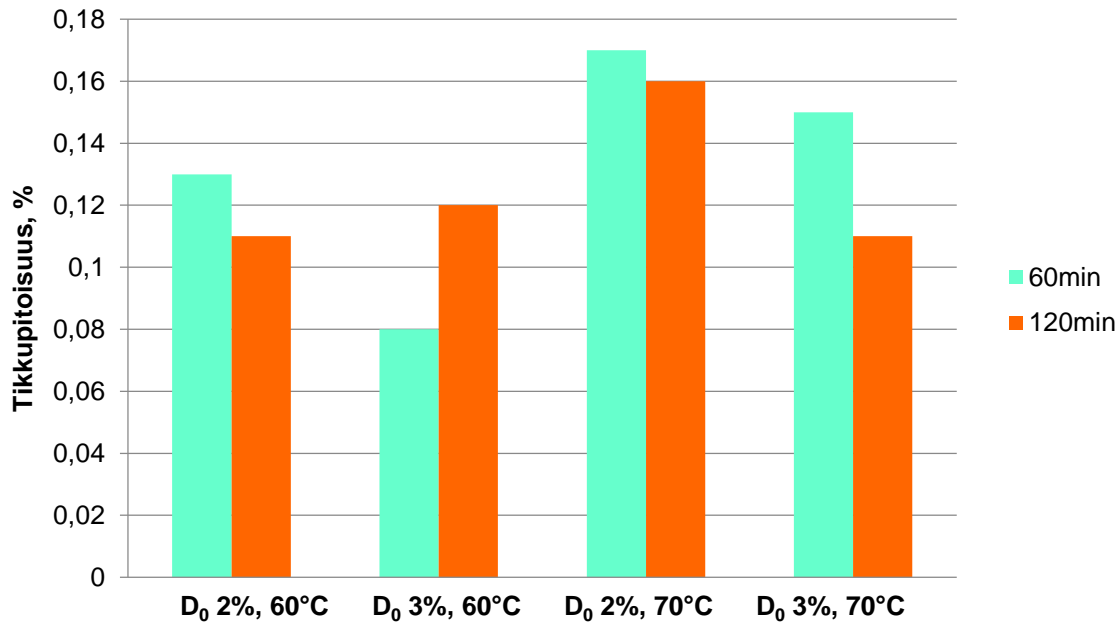
jälkeen. Tämä johtuu kemikaalien paremmasta sekoituksesta reaktorissa, jolloin kemikaalit sekoittuvat paremmin valkaistavaan massa.



Kuva 7 D₀-vaiheen jälkeen mitattu tikkupitoisuus kahdella eri kemikaaliannoksella ja valkaisumenetelmällä. Reaktiolämpötila oli 60 °C ja viive 30 minuuttia.

10.3 D₁-vaiheen tulokset pussivalkaisumenetelmällä

Pussivalkaisumenetelmällä lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %. Kuvassa 8 on vertailtu D₁-vaiheen jälkeen mitattua tikkupitoisuutta edeltävän D₀-vaiheen kemikaaliannoksilla (2 % ja 3 %) ja lämpötiloilla (60 °C ja 70 °C) sekä D₁-vaiheen viiveillä (60 min ja 120 min). Kuvassa esitettävät tikkupitoisuudet ovat D₁-vaiheen jälkeisiä tikkupitoisuuksia.

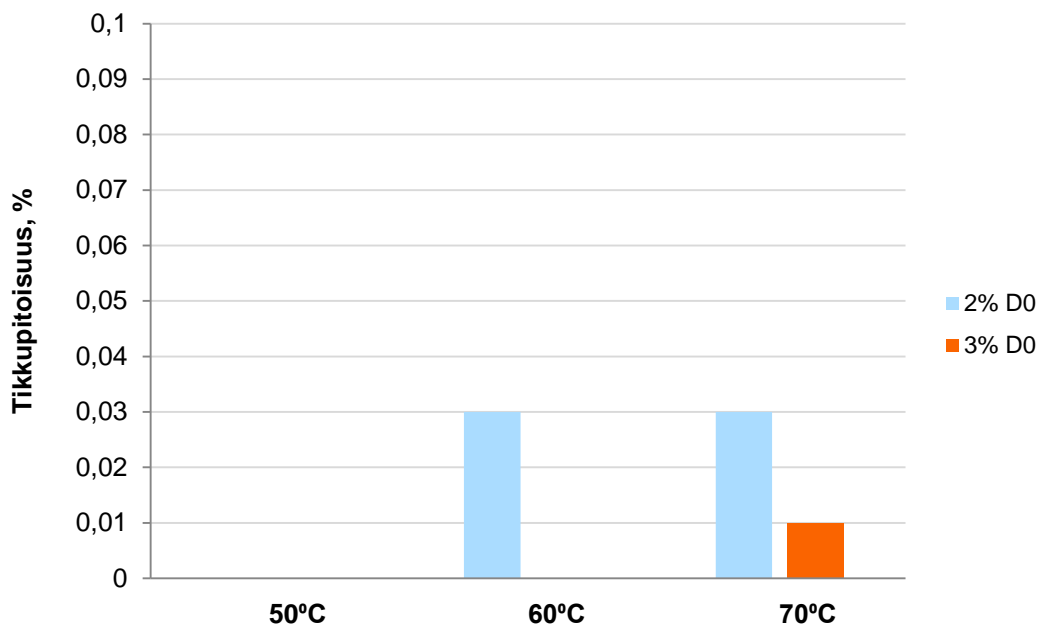


Kuva 8 D₁-vaiheen jälkeisiä tikkupitoisuuksia sitä edeltävän D₀-vaiheen eri kemikaaliannoksilla ja reaktiolämpötiloilla sekä D₁-vaiheen viiveillä.

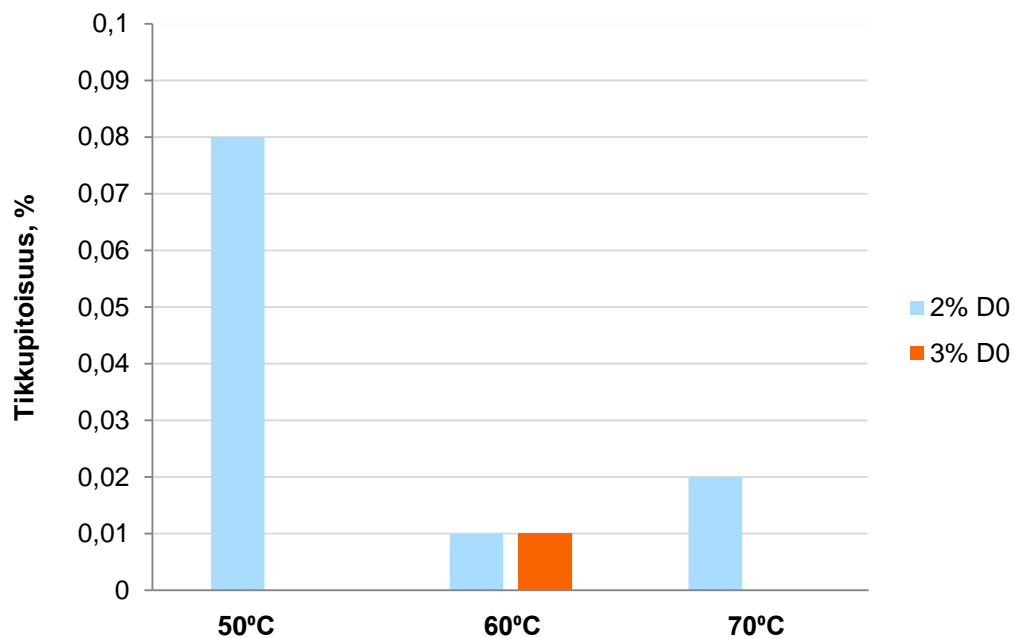
Kuvan 8 perusteella pussivalkaisumenetelmällä D₁-vaiheen jälkeinen tikkupitoisuus vaihtelee välillä 0,08 % ja 0,17 %. Parempaan tikkureduktioon päästään D₀-vaiheen suuremmalla kemikaaliannoksella (3 %) ja D₁-vaiheen pienemmällä annoksella (2 %). D₁-vaiheen viiveellä ei näyttäisi olevan vaikutusta tikkureduktioon.

10.4 D₁-vaiheen tulokset Mark IV-reaktorivalkaisuilla

Mark IV-reaktorilla valkaistessa valkaistiin kahta lähtömassaa, joiden tikkupitoisuudet olivat erilaiset. Kuvassa 9 lähtömassan tikkupitoisuus on 0,41 % ja kuvassa 10 lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %. Tikkuja jää valkaistuun massaan molemmissa tapauksissa hyvin vähän tai ei ollenkaan. Parempaan tikkureduktioon päästään, kun kemikaaliannos on D₀-vaiheessa suurempi (3 %) ja D₁-vaiheessa pienempi (2 %).



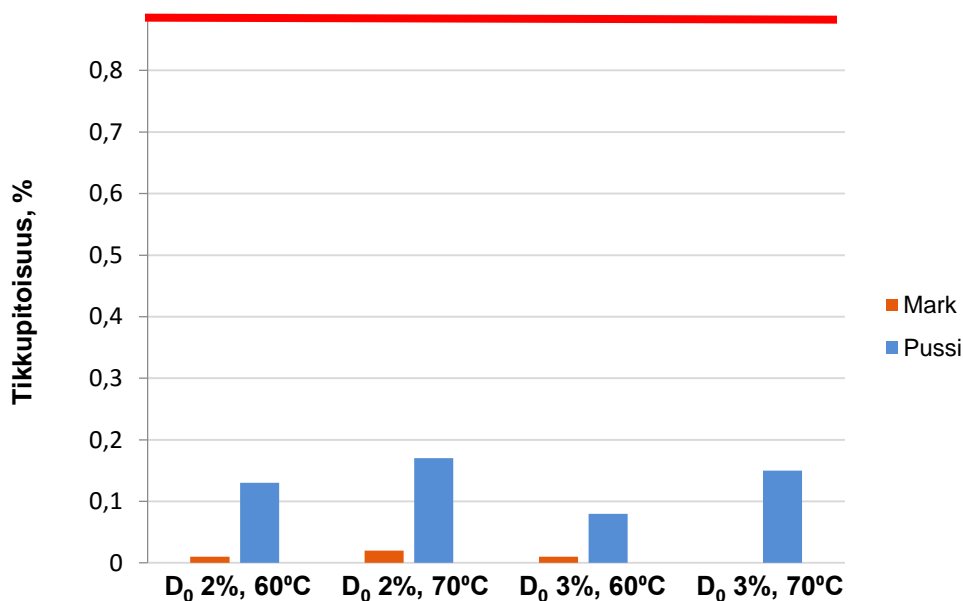
Kuva 9 Tikkupitoisuudet D_1 -vaiheen jälkeen eri D_0 -vaiheen reaktiolämpötiloilla ja kemikaaliannoksilla, kun lähtömäärän tikkupitoisuus on 0,41 %.



Kuva 10 Tikkupitoisuudet D_1 -vaiheen jälkeen eri D_0 -vaiheen reaktiolämpötiloissa ja kemikaaliannoksilla, kun lähtömäärän tikkupitoisuus on 0,88 %.

10.5 D₁-vaiheen tulokset valkaisumenetelmiä vertailtaessa

Kuvassa 11 on verrattu Mark IV-reaktorilla ja pussivalkaisumenetelmällä valkaistujen massojen tikkupitoisuutta eri D₀-vaiheen reaktiolämpötiloilla (60 °C ja 70 °C) ja kemikaaliannoksilla (2 % ja 3 %), kun lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %. Valkaisemattoman lähtömassan tikkupitoisuus on merkitty pylväsdiagrammiin paksulla punaisella viivalla, jotta tikkureduktio olisi selkeämmin havaittavissa.



Kuva 11 Tikkupitoisuudet D₁-vaiheen jälkeen käytetyillä valkaisumenetelmillä eri D₀-vaiheen reaktiolämpötiloilla ja kemikaaliannoksilla.

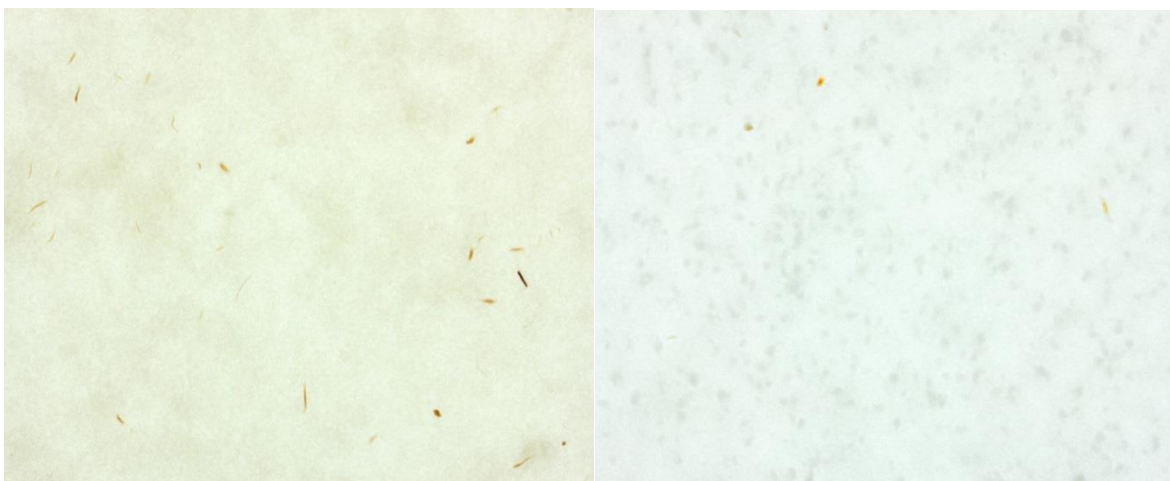
Kuvasta on havaittavissa, että tikkureduktio on selkeästi parempi Mark IV-reaktorilla tehdyillä valkaisuilla. Huomioitavaa on kuitenkin se, että pussivalkaisumenetelmällä valkaistessakin tikkureduktio on jopa 91 %, kun D₀-vaiheen kemikaaliannos on 3 % ja viive 60 °C. Mark IV-reaktorilla valkaistessa tikkureduktio on parhaimmillaan 100 %. Molemmilla valkaisumenetelmillä parempaan tikkureduktioon päädytään suuremmalla D₀-vaiheen kemikaaliannoksella (3 %) ja pienemmällä D₁-vaiheen kemikaaliannoksella (2 %). Kuten kappaleessa 4 on mainittu, D₀-vaiheen kemikaaliannos on usein korkea, koska sitä kuluu vaiheen aikana sivureaktioihin.

11 ROSKA-ANALYYSI

Tikkujen määrää ja kokoa tarkasteltiin Matlab-roskaohjelman avulla. Laskentaa varten jokaisesta tutkittavasta massasta valmistettiin kuusi standardiarkkia. Arkit kuvattiin ja ohjelma analysoi kuvien perusteella roskien määrää sekä kokoa. Kuvissa 12 ja 13 on vertailtu arkeista otettujen kuvien avulla tikkujen poistumista. Kuvien yläpuolelle on selvitetty mitkä ovat olleet valkaisuolosuhteet. Erot tikkujen määrässä ja vaaleudessa ovat silmin havaittavissa.

D₀: 60 °C, 2 % ClO₂

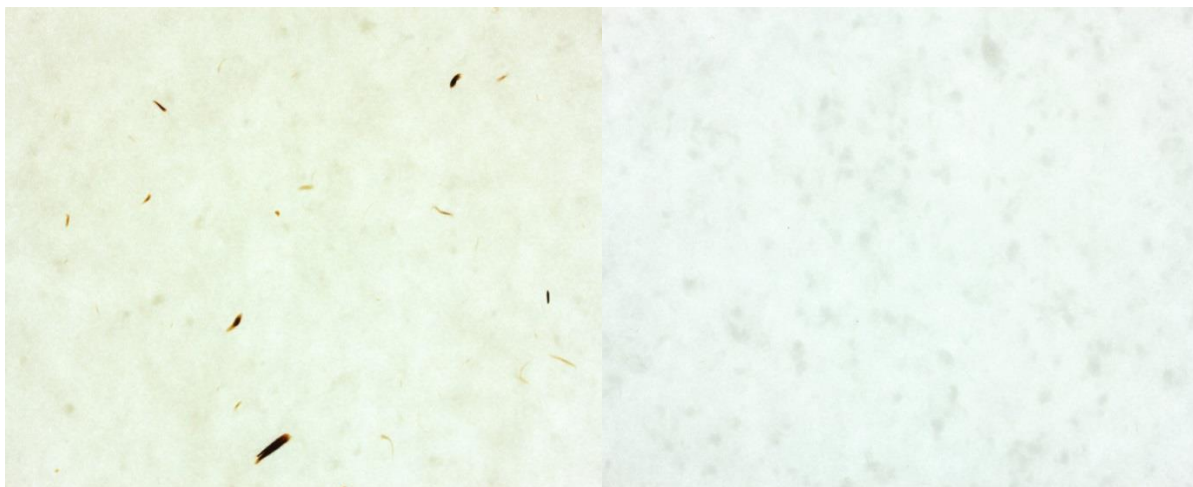
D₁: 70 °C, 2,5 % ClO₂



Kuva 12 Pussivalkaisumenetelmällä valkaistuista massoista tehdyt arkit D₀-vaiheen ja D₁-vaiheen jälkeen.

D₀: 60 °C, 2 % ClO₂

D₁: 70 °C, 2,5 % ClO₂



Kuva 13 Mark IV -reaktorilla valkaistuista massoista tehdyt arkit D₀ -vaiheen ja D₁-vaiheen jälkeen.

Ohjelma luokittelee roskat viiteen eri kokoluokkaan ja ilmoittaa kuinka paljon kukin arkki sisältää kunkin kokoluokan roskia ja kuinka suuria roskat ovat olleet. Tulosten vertailun helpottamiseksi yhden näytteen kuuden arkin tuloksista on laskettu keskiarvoiset roskamäärät jokaista roskaluokkaa kohden. Taulukossa 4 on vertailtu valkaisu menetelmien välillä roskaluokan 2 tuloksia. Roskaluokan 2 roskat ovat luokittelun toiseksi suurin kokoluokka ja se valittiin tarkasteltavaksi, koska erot roskamäärissä ovat siitä melko selkeästi havaittavissa. Valkaistujen massojen D₀-vaiheen jälkeiset roska-analyysin tulokset ovat taulukoituna kemikaaliannoksittain. Tikkupitoisuus lähtömassassa on 0,88 %

Taulukko 4 D₀ -vaiheen valkaisu jänkeisten massojen roska-analyysin tulokset.

Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Pussivalkaisu, roskamäärä kpl	Mark IV-reaktori, roskamäärä kpl
50	2	7,8	4,2
60	2	5	1,8
70	2	7,8	1,3
50	3	3,8	2,3
60	3	6,2	0,8
70	3	2,8	0,7

D₀-vaiheen jälkeisen roska-analyysin perusteella ei voida sanoa roskien määrän vähenevän kemikaaliannosta tai reaktiolämpötilaa nostettaessa, kun valkaisu menetelmänä käytetään pussivalkaisua. Mark IV-reaktorilla valkaistaessa D₀-vaiheen jälkeisen roska-analyysin perusteella voidaan todeta roskamäärän pienenevän kemikaaliannoksen kasvaessa sekä lämpötilan noustessa. Tulokset ovat siis samansuuntaisia tuloksia kuin Somerville-tasolajittimella määritetyt tikkupitoisuusanalyysin tulokset.

Roska-analyysin tulokset ovat taulukoituna liitteessä 3 ja 4. Tulosten perusteella voidaan todeta, että roska-analyysi antaa samansuuntaisia tuloksia kuin Somerville-tasolajittimella määritetyt tikkupitoisuudet. Roskia on hyvin vähän tai ei lainkaan D₁-vaiheen jälkeisissä valkaistuissa massoissa. Tämä pätee molemmilla lähtömassoilla tehtyihin valkaisuihin.

12 VAALEUS

Vaaleus ilmaisee valon heijastumisen paperin pinnasta. Ihminen havaitsee vaaleuden ympäröivän valaistuksen perusteella, sillä aineen pinta näyttää vaalealta, jos se heijastaa 50-60 % sille langenneesta valosta. (Isotalo et al., 1983, s. 812-813) Paperin vaaleudella (englanniksi brightness) tarkoitetaan määritelmän mukaan ominaisheijastuslukua, jonka herkkyysjakauman maksimi on aallonpituudella 457 nm. Määritelmän mukaista standardoitua vaaleutta, jota käytetään yleisesti sellumassan vaaleuden ilmaisemiseen, kutsutaan ISO-vaaleudeksi. Nykyään yli 90 % ISO-vaaleustaso on riittävä kaikissa käyttökohteissa. (Seppälä et al., 2002, s. 122)

12.1 Pussivalkaisumenetelmä

Taulukossa 5 on havainnollistettu, miten valkaistujen massojen ISO-vaaleus muuttuu kemikaaliannoksen ja reaktiolämpötilan muuttuessa. D₁-vaiheen jälkeen mitatut vaaleudet vaihtelevat 81,7 %:n ja 84,7 %:n välillä. Tavoitevaaleudeksi ennen kokeita määritettiin noin 85, jonka yli ei tutkimuksen valkaisuiden avulla päästy. Ero suurimpien saavutettujen vaaleusarvojen ja tavoitevaaleuden välillä on kuitenkin pieni. Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %.

Taulukko 5 Pussivalkaisumenetelmää käyttäen D₀- ja D₁-vaiheen jälkeen mitatut ISO-vaaleudet eri kemikaaliannoksilla ja reaktiolämpötiloilla.

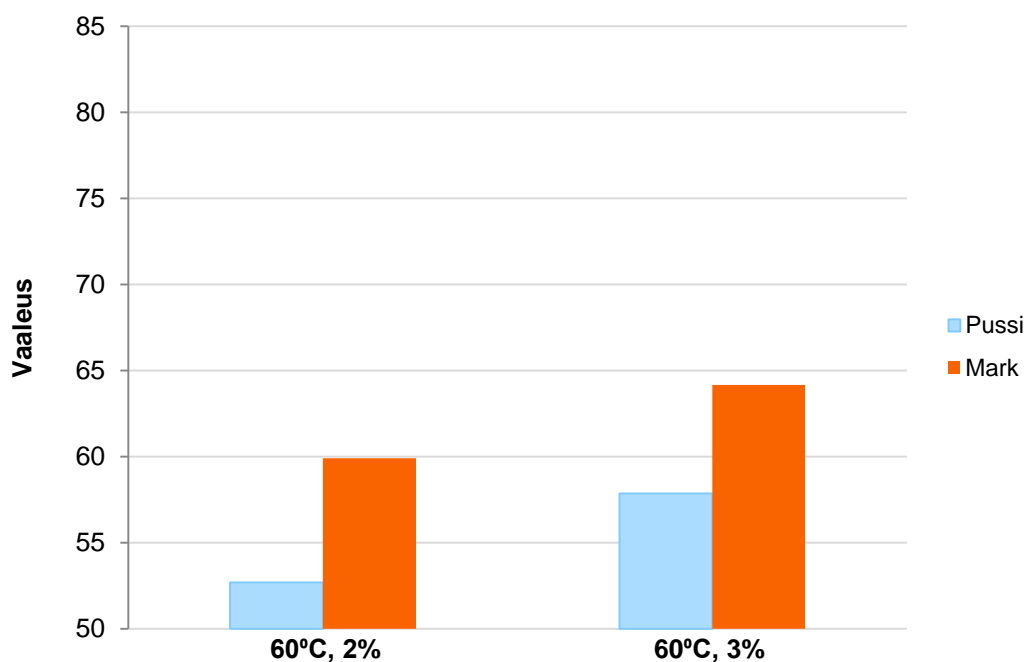
D ₀ -vaiheen lämpötila, °C	D ₀ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₀ -vaiheen jälkeinen vaaleus	D ₁ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₁ -vaiheen viive, min	D ₁ -vaiheen jälkeinen vaaleus
60	2	52,7	2,5	60	84,6
60	2	52,7	2,5	120	84,7
60	3	57,9	2	60	83,2
60	3	57,9	2	120	84,2
70	2	56,4	2,5	60	84,0
70	2	56,4	2,5	120	84,5
70	3	65,2	2	60	81,7
70	3	65,2	2	120	83,0

D₀-vaiheen jälkeisten massanäytteiden ISO-vaaleus kasvaa kemikaaliannoksen ja lämpötilan noustessa. D₁-vaiheen jälkeisten massanäytteiden ISO-vaaleus näyttäisi puolestaan hieman kasvavan viiveen pidentyessä. Korkeampaan vaaleuteen päästään matalammalla D₀-vaiheen kemikaaliannoksella (2 %) ja korkeammalla D₁-vaiheen kemikaaliannoksella (3 %). Tulos voi selittyä sillä, että tikkureduktio on puolestaan parempi D₀-vaiheen suuremmalla

kemikaaliannoksella, jolloin kemikaaleja on mahdollisesti kulunut enemmän tikkureduktioon kuin massan vaalentumiseen.

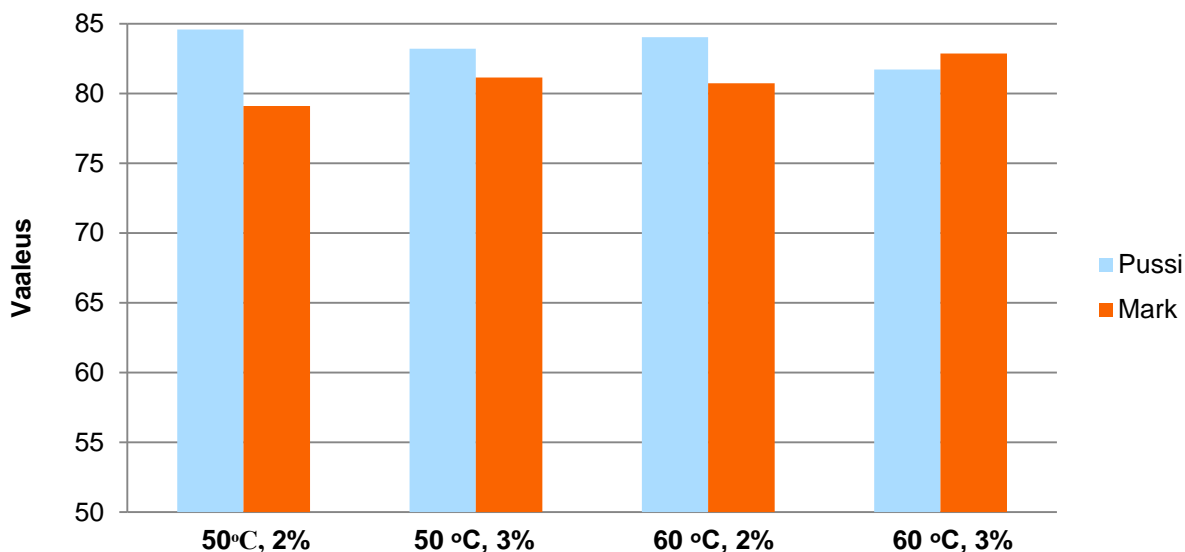
12.2 Mark IV-reaktori verrattuna pussivalkaisumenetelmään

Mark IV-reaktorilla ja pussivalkaisumenetelmällä valkaistujen massojen D₀-vaiheen jälkeisiä ISO-vaaleuksia on vertailtu kuvassa 14, 60 °C:n reaktiolämpötilassa kahdella eri kemikaaliannoksella. Molemmissa valkaisuissa lähtömassa on sama ja sen tikkupitoisuus on 0,88 %. D₀-vaiheen valkaisuissa korkeampaan vaaleuteen päästään kuvan perusteella Mark IV-reaktorilla.



Kuva 14 D₀-vaiheen jälkeiset ISO -vaaleudet eri valkaisumenetelmillä 60 °C reaktiolämpötilalla, 2 % ja 3 % kemikaaliannoksella.

Mark IV-reaktorilla ja pussivalkaisumenetelmällä valkaistujen massojen D₁-vaiheen jälkeisiä ISO-vaaleuksia on vertailtu kuvassa 15, 50:n ja 60:n celsiusasteen reaktiolämpötilassa kahdella eri kemikaaliannoksella. Kuvan 15 perusteella D₁-vaiheen valkaisuissa korkeampi vaaleus saavutetaan yhtä pistettä lukuun ottamatta pussivalkaisumenetelmällä.



Kuva 15 D₁ -vaiheen jälkeiset ISO -vaaleudet pussivalkaisumenetelmällä ja Mark IV-reaktorilla valkaistessa. D₀-vaiheessa reaktiolämpötilat olivat 50 °C ja 60 °C ja kemikaaliannokset 2 % ja 3 %.

12.3 Valkaisu Mark IV-reaktorilla

Taulukossa 6 on havainnollistettu, miten valkaistujen massojen ISO-vaaleus muuttuu kemikaaliannoksen ja reaktiolämpötilan muuttuessa. D₁-vaiheen viive (60 min) ja lämpötila (70 °C) pidettiin vakioina kaikissa valkaisuissa. Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,41 %.

Taulukko 6 D₀- ja D₁-vaiheen jälkeen mitatut ISO-vaaleudet eri kemikaaliannoksilla ja D₀-vaiheen lämpötiloilla. D₁-vaiheessa lämpötila (70 °C) ja viive (60 min) olivat vakioita.

D ₀ -vaiheen lämpötila, °C	D ₀ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₀ -vaiheen jälkeinen vaaleus	D ₁ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₁ -vaiheen jälkeinen vaaleus
50	2	56,56	2,5	78,22
50	3	58,57	2	81,37
60	2	59,36	2,5	79,92
60	3	62,58	2	78,21
70	2	61,51	2,5	80,95
70	3	66,4	2	82,31

D₀-vaiheen jälkeinen ISO-vaaleus kasvaa taulukon 6 mukaan kemikaaliannoksen ja lämpötilan kasvaessa. D₁-vaiheen jälkeen mitattu ISO-vaaleus kasvaa D₀-vaiheen kemikaaliannoksen ja lämpötilan kasvaessa. Vaaleus jää kuitenkin suuremmallakin kemikaaliannoksella alle 83, vaikka tikut ovat poistuneet näytteestä. Yksi syy tähän voi olla se, että valkaisukemikaalia on kulunut enemmän tikkureduktioon ja vähemmän vaalentamiseen.

13 KAPPALUKU

Kappalukua käytetään sellunvalmistuksessa laadun mittaamisessa, sillä sen on todettu korreloivan massan ligniinipitoisuuden ja valkaistavuuden kanssa. (ISO 302:2004). Koska ligniini aiheuttaa massaan ruskean värin, sen määrää on tärkeää tarkkailla. Kun kappaluku on korkea, massa on ruskeaa ja päinvastoin. (Kalinainen, 2015)

D₀-vaiheen jälkeinen kappaluku laskee kemikaaliannoksen ja reaktiolämpötilan noustessa. Lähtömassan kappaluku oli 11,9 ja valkaisumenetelmästä riippumatta D₀-vaiheen jälkeen mitattu kappaluku laski alle viiden. Verratessa D₀-vaiheen jälkeistä kappalukua Mark IV-reaktorilla ja pussivalkaisumenetelmällä valkaistessa, voidaan todeta reaktorilla tehtyjen valkaisujen tuottavan hieman matalamman kappaluvun. Ero on kuitenkin alle yhden prosenttiyksikön eli hyvin pieni. Molemmilla menetelmillä kappaluku laskee kemikaaliannosta kasvatettaessa. D₁-vaiheen jälkeinen kappaluku massoissa on valkaisumenetelmästä riippumatta alle 1. Kappaluvun tarkempi määrittäminen ei ole mahdollista, kun arvot ovat alle yhden. Mitatut kappaluvut ovat taulukoituna liitteessä 5.

14 VISKOSITEETTI

Viskositeetilla kuvataan massanäytteen keskimääräistä molekyylipainoa ja polymerisaatioastetta, joka puolestaan kuvaa miten hiilihydraatit ovat hajonneet valkaisun aikana. Kun hiilihydraattiketjut katkeilevat, kuitujen lujuus pienenee ja massan lujuusominaisuudet huononevat. Tämän vuoksi on tärkeää, että viskositeetti pysyy tietyn raja-arvon yläpuolella. (Annergren, 1996, s. 734-735)

Viskositeettiin voidaan vaikuttaa keitto-, happi-, alkali- ja valkaisuvaiheissa. Tämän vuoksi onkin tärkeää optimoida vaiheet niin, että viskositeetti pysyy halutulla tasolla. Viskositeetin arvoa keittovaiheessa laskee liian lyhyt esilämmitys, liian pitkä keittoaika ja alkalien yliannostus. Keittovaiheen jälkeisessä pesussa on tärkeää poistaa keitossa liuennut orgaaninen aines mahdollisimman perusteellisesti, sillä sen kertyminen happidelignifioinnin suljettuun kiertoon on sellun viskositeetin kannalta hyvin haitallista. Valkaisun vaikutus viskositeettiin riippuu käytetyistä valkaisukemikaaleista ja valkaisuoloista. Kun valkaisukemikaalina käytetään klooridioksidia, vaikutus massan viskositeettiin ei ole merkittävä. (Hise, 1996) Tämä johtuu

klooridioksidin huonosta reagoinnista hiilihydraattien kanssa. Klooridioksidi alentaa kuitenkin viskositeettia silloin, jos reaktioaika on liian pitkä, lämpötila liian korkea tai loppu-pH liian korkea. (N. Virkola, 1983, s. 838-839)

Tässä työssä viskositeetin arvolle ei määritetty mitään tarkkaa rajaa, vaan tarkkailtiin sitä, että saman valkaisu vaiheen jälkeen mitatut viskositeetit eivät eroaisi suuresti toisistaan. Pussivalkaisumenetelmällä D_0 -vaiheen jälkeen mitatut viskositeetin arvot ovat hieman korkeampia kuin Mark IV-reaktorilla valkaistaessa. D_1 -vaiheen jälkeen mitatut viskositeetin arvot ovat puolestaan yhtä pistettä lukuun ottamatta korkeampia Mark IV-reaktorilla valkaistuilla massoilla. Mark IV-reaktorilla tehdyn valkaisun voidaan päätellä olevan loppujen lopuksi selektiivisempi valkaisumenetelmä, vaikka D_0 -vaiheen jälkeen niin ei voitu vielä päätellä. Mitatut viskositeetin arvot ovat taulukoituna liitteessä 6.

15 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tikkupitoisuutta, tikkujen kokoa sekä määrää analysoitiin Somerville-tasolajittimen tikkupitoisuusanalyysin ja Matlab-roskaohjelman avulla. D_0 -vaiheen sekä D_1 -vaiheen jälkeen mitattujen tikkupitoisuuksien sekä roska-analyysin perusteella voidaan todeta Mark IV-reaktorilla valkaisemisen olevan tehokkaampi tapa massan tikkureduktion kannalta. Tikkureduktio on valkaisu sekvenssin D_0 -E- D_1 jälkeen Mark IV-reaktorilla parhaimmillaan 100 %, joka tarkoittaa sitä että tikut ovat hajonneet kokonaan. Valkaisumenetelmien suurin ero on sekoitus, joka on reaktorissa hyvin tehokas, joten näiden tulosten perusteella voidaan päätellä sekoituksella olevan vaikutus tikkujen liukenemiseen valkaisu vaiheen aikana. Tehokkaan sekoituksen avulla kemikaalit sekoittuvat paremmin ja tasaisemmin massaan. Sekoituksen vaikutus valkaisu vaiheen aikana käytetyillä prosessimuuttujilla pitäisi tarkentaa uusilla koepisteillä, sillä yksittäisen sekoituksen taajuuden ja keston vaikutusta ei tutkittu tässä työssä.

Tikkureduktion kannalta parhaaseen tulokseen päästään molemmilla valkaisumenetelmillä D_0 -vaiheen suuremmalla kemikaaliannoksella (3 %) ja D_1 -vaiheen pienemmällä annoksella (2 %). Tulos on looginen, sillä kuten kappaleessa 4 on mainittu, ensimmäiseen klooridioksidivaiheeseen tulee annostella enemmän klooridioksidia. Tämä johtuu siitä, että klooridioksidia kuluu valkaisu vaiheen aikana myös sivureaktioihin.

D_0 -vaiheen valkaisuissa korkeampaan vaaleuteen päästään Mark IV-reaktorilla, kun taas puolestaan D_1 -vaiheen valkaisuissa yhtä pistettä lukuun ottamatta pussivalkaisumenetelmällä. Vaaleuden kehittyminen valkaisuissa, joissa on ollut tikkuja valkaisun aikana, poikkeaa huomattavasti niin sanotun lajitellun massan tuloksista. Tämä voi johtua siitä, että valkaisukemikaalia on kulunut enemmän tikkujen hajoamiseen kuin massan valkaisuun. Viskositeettia tarkasteltiin tutkimuksessa varmistukseksi, että saman valkaisuvaiheen jälkeen mitattujen viskositeettien arvot eivät poikenneet huomattavasti toisistaan. Viskositeetin perusteella voidaan kuitenkin todeta Mark IV-reaktorilla tehtyjen valkaisujen olevan selektiivisempiä, sillä D_1 -vaiheen jälkeen mitatut viskositeetin arvot ovat suurempia Mark IV-reaktorilla valkaistuilla massoilla. Valkaisumenetelmästä riippumatta D_0 -vaiheen jälkeen mitattu kappaluku laskee alle viiden ja D_1 -vaiheen jälkeen mitatut kappaluvun arvot laskevat yhteen ja sen alapuolelle, jolloin luvun tarkkaa määrittystä ei voida tehdä.

16 REFERENCES

C.W. Dence, D.W. Reeve, 1996, Pulp bleaching: principles and practice, Atlanta, TAPPI PRESS, 868 s.

C.P. J. Bennington, Chapter 20: Mixing in the Pulp and Paper Industry. Teoksessa: Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice, E. L. Paul, V. A. Atiemo-Obeng, S. M. Kresta, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2004, p. 1187-1246.

D. W. Reeve. Section IV: The Technology of Chemical Pulp Bleaching. Chapter 8: Chlorine Dioxide in Bleaching Stages. Teoksessa: Pulp Bleaching: Principles and Practice. Ed. Dence, C.W. Reeve, D.W. Publ. TAPPI PRESS. USA. 1996. p. 381-394

E. Sjöström, 1977, Puukemia, Teoreettiset perusteet ja sovellutukset, Otakustantamo, Helsinki 1989, 4. tarkastettu painos, Helsinki 1989.

I. Isotalo, J. Laitinen, M. Penttilä, E. Hänninen, 1983, Massan valkaisu ja valkaisukemikaalien valmistus. Teoksessa: N. Virkkola (toim.), Puumassan Valmistus, 2. uud. p., Turku, Oy Turun Sanomat, 1106 s.

ISO 302:2004, Pulps – Determination of Kappa number.

J. Gullichsen, C. Fogelholm, 1999, Chemical Pulping 6A, Helsinki, Finnish Paper Engineers' Association, TAPPI, 693 s.

J. Gullichsen, C. Fogelholm, 1999, Chemical Pulping 6B, Helsinki, Finnish Paper Engineers' Association, TAPPI, 497 s.

J. Hangasjärvi, 2014, Valkaisukemikaalien optimointi, Opinnäytetyö, Satakunnan ammattikorkeakoulu, Kemianteeniikan koulutusohjelma.

J. Leislahti, 1983, Kemiallisten massojen valmistus. Teoksessa: N. Virkkola (toim.), Puumassan Valmistus, 2. uud. p., Turku, Oy Turun Sanomat, 1106 s.

G.E. Annergren, 1996, Section VII: The Properties of Bleached Pulp. Chapter 3: Strength Properties and Characteristics of Bleached Chemical and (Chemi)mechanical Pulps. Teoksessa: Pulp Bleaching: Principles and Practice. Ed. Dence, C.W. Reeve, D.W. Publ. TAPPI PRESS. USA. 1996. p. 571-596

J. Palsanen, 2008, MC pump ja MC -teknologia, [verkkodokumentti], [Viitattu 1.11.2015], Saatavilla: <https://www.papermakerswiki.com/book/export/html/113>

J. Pääkkönen, 2008, Quantum Mark IV –laboratoriomikserin/reaktorin käyttöönotto, Opinnäytetyö, Etelä-Karjalan ammattikorkeakoulu, Paperitekniikan koulutusohjelma.

Kemiran tehtaan käyttöpäällikkö, Suullinen tiedoksianto, 2007 ja 2008

K. Kovasin, 2014, Valkaisu koulutus, Luento Metsä Fibre Rauman tehtaan massatehtaan koulutuksessa, 14.10.2014

M.J. Seppälä, U. Klemetti, V. Kortelainen, J.Lyytikäinen, H. Siitonen, R. Sironen, 2002, Paperimassan valmistus, Saarijärvi, Gummerrus Kirjapaino Oy, 196 s.

Metsäteollisuus ry:n tietopalvelu, 2012.

N. Virkola, 1983, Puumassan valmistus, 2. uud. p., Turku, Oy Turun Sanomat, 1106 s.

P. Bajpai, Bleach Plant Effluents from the Pulp and Paper Industry, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, DOI: 10.1007/978-3-319-00545-4_3, © The Author(s) 2013

P.A. Turner, L.H. Allen, S.L. Allen, S. Clarke, R.W. Cunningham, E. Dylke, C. Hastings, T. Picaro, N. A. Poirier, R.C. Reid-Bicknell, Section VI: Bleach Plant Operations Equipment and Engineering. Chapter 3: Washing and Washers. Teoksessa: Pulp Bleaching: Principles and Practice. Ed. Dence, C.W. Reeve, D.W. Publ. TAPPI PRESS. USA. 1996. p. 571-596

Puusta paperiin M-301. Hiokkeen valmistus. Metlas Ky. Anjalankoski. Seppälä, M., Klemetti, U., Kortelainen, V.-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H., Sironen, R. 2005. Paperimassan valmistus. 2-3 painos. Saarijärvi: Opetushallitus.

R. Hise, 1996, Section IV: The Technology of Chemical Pulp Bleaching. Chapter 2: Chlorination. Teoksessa: Pulp Bleaching: Principles and Practice. Ed. Dence, C.W. Reeve, D.W. Publ. TAPPI PRESS. USA. 1996. p. 571-596

R. Berry, High-intensity mixers in chlorination and chlorine dioxide stages: Survey results and evaluation. Pulp Pap. Can. 91(1990):4. p. 78-87.

T. Niemi, Johdanto selluteollisuuden kehitykseen, Papermakers' Wiki, [verkkodokumentti], [Viitattu 12.10.2015], Saatavilla: <https://www.papermakerswiki.com/content/21-johdanto-selluteollisuuden-kehitykseen>

T. Kalinainen, 2015, Happivaiheen koeajon suunnittelu, Opinnäytetyö, Saimaan ammattikorkeakoulu, Prosessitekniikan koulutusohjelma.

T. Karhu, 2010, Kemikaalisekoittimien energian kulutuksen kartoitus sellutehtaan havuvalkaisulinjalla, Opinnäytetyö, Saimaan ammattikorkeakoulu, Paperi- ja prosessitekniikan koulutusohjelma.

T. Vikström, Nordic Pulp and Paper Research Journal Vol. 17 No. 4/2002, A new correlation for the onset of fluidisation in pulp suspensions.

Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Pulp [verkkodokumentti], [Viitattu 9.10.2015], Saatavilla: <https://www.princeton.edu/~ota/disk1/1989/8931/893106.PDF>

LIITE 1: Tikkupitoisuusanalyysin tulokset, pussivalkaisumenetelmä

Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %.

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	60	2	30	0,59
D1	70	2,5	120	0,11

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	60	2	30	0,59
D1	70	2,5	60	0,13

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	60	3	30	0,62
D1	70	2	120	0,12

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	60	3	30	0,62
D1	70	2	60	0,08

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	70	2	30	0,64
D1	70	2,5	60	0,17

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	70	2	30	0,64
D1	70	2,5	120	0,16

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	70	3	30	0,46
D1	70	2	120	0,11

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	70	3	30	0,46
D1	70	2	60	0,15

LIITE 2: Tikkupitoisuusanalyysin tulokset, Mark IV-reaktori

Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,41 %.

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	50	2	30	0,31
D1	70	2	60	0

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	50	3	30	0,16
D1	70	2	60	0

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	60	2	30	0,29
D1	70	2,5	60	0,03

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	60	3	30	0,13
D1	70	2	60	0

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	70	2	30	0,14
D1	70	2,5	60	0,03

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	70	3	30	0,12
D1	70	2	60	0,01

LIITE 2: Tikkupitoisuusanalyysin tulokset, Mark IV-reaktori

Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %.

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	50	2	30	-
D1	70	2,5	60	0,08

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	50	3	30	-
D1	70	2	60	0

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	60	2	30	0,44
D1	70	2,5	60	0,01

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	60	3	30	0,25
D1	70	2	60	0,01

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	70	2	30	-
D1	70	2,5	60	0,02

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Tikkupitoisuus, %
D0	70	3	30	-
D1	70	2	60	0

LIITE 3: Roska-analyysin tulokset, pussivalkaisumenetelmä

Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %.

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	60	2	30	0,2	5	5,5	2,3	3,7
D1	70	2,5	60	0	0,2	0	0	0,4
Tikkumäärän muutos, %				-100	-96	-100,0	-100	-89,2

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	70	2	30	1	7,8	4,3	3,2	3,2
D1	70	2,5	60	0,2	1	0,2	0	0,5
Tikkumäärän muutos, %				-80	-87,2	-95,3	-100,0	-84,4

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	60	3	30	0,3	6,2	3,7	1,8	2
D1	70	2	60	0,5	0	0,3	0,5	0,3
Tikkumäärän muutos, %				66,7	-100,0	-91,9	-72,2	-85,0

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	70	3	30	0,3	2,8	4,7	0,8	1,7
D1	70	2,5	60	0	1,3	0,3	0	0
Tikkumäärän muutos, %				-100	-53,6	-93,6	-100	-100,0

LIITE 3: Roska-analyysin tulokset, pussivalkaisumenetelmä

Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %.

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	60	2	30	0,2	5	5,5	2,3	3,7
D1	70	2,5	120	0	0	0	0	0,2
Tikkumäärän muutos, %				-100	-100	-100,0	-100,0	-94,6

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	70	2	30	1	7,8	4,3	3,2	3,2
D1	70	2,5	120	0	1,2	0,2	0,2	0,5
Tikkumäärän muutos, %				-100,0	-84,6	-95,3	-93,8	-84,4

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	60	3	30	0,3	6,2	3,7	1,8	2
D1	70	2	120	0	0	0,2	0,2	0,4
Tikkumäärän muutos, %				-100	-100	-94,6	-88,9	-80,0

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Viive, min	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	70	3	30	0,3	2,8	4,7	0,8	1,7
D1	70	2	120	0,3	0,5	0,5	0	0,7
Tikkumäärän muutos, %				0,0	-82,1	-89,4	-100,0	-58,8

LIITE 4: Roska-analyysin tulokset, Mark IV-reaktori

Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,41 %.

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	50	2	0,2	4,2	3,7	2,5	3,7
D1	70	2,5	0	0,2	0	0	0,5
Tikkumäärän muutos, %			-100	-95,2	-100,0	-100	-86,5

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	50	3	0	2,3	3,7	2,3	3,3
D1	70	2	0	0	0	0,2	0,5
Tikkumäärän muutos, %			0	-100,0	-100,0	-91,3	-84,8

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	60	2	0	1,8	2,3	1,8	1,3
D1	70	2,5	0	0	0,2	0,2	0,5
Tikkumäärän muutos, %				-100,0	-91,3	-88,9	-61,5

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	60	3	0,2	0,8	1,7	1,5	2,3
D1	70	2	0	0,2	0	0	0,3
Tikkumäärän muutos, %			-100	-75,0	-100,0	-100	-87,0

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	70	2	0,2	1,3	1	0,3	1
D1	70	2,5	0,3	0,2	0,5	0,2	0,7
Tikkumäärän muutos, %			50	-84,6	-50,0	-33,3	-30,0

Vaihe	Lämpötila, °C	Kemikaaliannos, %	Roskaluokka1, kpl	Roskaluokka2, kpl	Roskaluokka3, kpl	Roskaluokka4, kpl	Roskaluokka5, kpl
D0	70	3	0,2	0,7	1,7	0,2	0,7
D1	70	2	0,2	0	0	0	0
Tikkumäärän muutos, %				-100,0	-100,0	-100	-100,0

Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %.

Valkaisumenetelmä	Lämpötila D ₀ -vaiheessa, °C	D ₀ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₀ -vaiheen jälkeinen mitattu kappaluku	D ₁ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₁ -vaiheen jälkeinen mitattu kappaluku
Mark IV-reaktori	60	2	3,3	2,5	<1
Mark IV-reaktori	60	3	2,7	2	<1
Mark IV-reaktori	70	2		2,5	<1
Mark IV-reaktori	70	3		2	<1
Pussivalkaisu	50	2	4,5		
Pussivalkaisu	50	2,5	4,3		
Pussivalkaisu	50	3	3,8		
Pussivalkaisu	60	2	4,5		
Pussivalkaisu	60	2,5	3,6		
Pussivalkaisu	60	3	3,6		
Pussivalkaisu	70	2	4,1	2,5	1
Pussivalkaisu	70	2,5	3,6		
Pussivalkaisu	70	3	2,9	2	<1

Lähtömassan tikkupitoisuus on 0,88 %.

D₀-vaiheen jälkeen mitatut viskositeetin arvot:

Valkaisumeneelmä	Lämpötila D ₀ -vaiheessa, °C	D ₀ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₀ -vaiheen jälkeen mitattu viskositeetti, ml/g
Mark IV-reaktori	60	2	828
Mark IV-reaktori	60	3	857
Pussivalkaisu	60	2	862
Pussivalkaisu	60	3	916

D₁-vaiheen jälkeen mitatut viskositeetin arvot:

Valkaisumeneelmä	Lämpötila D ₀ -vaiheessa, °C	D ₀ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₁ -vaiheen kemikaaliannos, %	D ₁ -vaiheen jälkeen mitattu viskositeetti
Mark IV-reaktori	60	2	2,5	848
Mark IV-reaktori	60	3	2	789
Mark IV-reaktori	70	2	2,5	800
Mark IV-reaktori	70	3	2	830
Pussivalkaisu	60	2	2,5	787
Pussivalkaisu	60	3	2	846
Pussivalkaisu	70	2	2,5	742
Pussivalkaisu	70	3	2	764